ORSAY
Série A , N°
N° d'ordre :
1462

THESE

DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

Jacques LUKASIK

L'excitation cohérente des vibrations moléculaires et son application à l'étude des transferts d'énergie.

SOUTENUE LE 25 AVRIL 1975 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. G. AMAT	:	PRESIDENT
MM. C. COHEN-TANNOUDJI		EXAMINATEURS
J. DUCUING		
L. GALATRY		
F. LEGAY		
H. RABITZ		MEMBRE INVITE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548106_0009

ORSAY
Série A , N°
N° d'ordre :

THESE

DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

Jacques LUKASIK

L'excitation cohérente des vibrations moléculaires et son application à l'étude des transferts d'énergie.

SOUTENUE LE 25 AVRIL 1975 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. G. AMAT	:	PRESIDENT
MM. C. COHEN-TANNOUDJI J. DUCUING L. GALATRY F. LEGAY	}	EXAMINATEURS

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire d'Optique Quantique du C.N.R.S. Son Directeur, Monsieur le Professeur Jacques Ducuing m'a guidé dans toutes les phases de cette étude et m'a prodigué ses conseils et son appui. Je lui exprime ici ma profonde et sincère reconnaissance.

Je n'aurais garde d'oublier de remercier mes amis du Laboratoire d'Optique Quantique qui m'ont aidé à accomplir ce travail. J'ai été très sensible à l'ambiance amicale et chaleureuse qu'ils ont su créer. En particulier, la coopération et les nombreuses discussions avec Mademoiselle Marie-Martine Audibert ont été très fructueuses. Mes expériences n'auraient pas pu être effectuées sans l'excellente assistance technique de Messieurs Marcel Bierry, Michel Chateau, Roland Clément et Jean Debrie. Qu'ils trouvent tous ici l'expression de mes remerciements et ma sincère amitié.

Je remercie Messieurs les Professeurs G. Amat, C. Cohen-Tannoudji, L. Galatry ainsi que F. Legay, Directeur de Recherche au C.N.R.S., d'avoir manifesté de l'intérêt pour ce travail en acceptant de faire partie du Jury.

Enfin, je n'oublierai pas dans ces remerciements Mesdames Colette Noël et Anne Marie Aparicio pour ne pas avoir perdu leur bonne humeur lors de la dactylographie du texte.

TABLE DES MATIERES

pages

Introduction 6

I - L'excitation des vibrations moléculaires par l'action de deux ondes lumineuses de fréquences ω_1 et ω_2. 13

II - La diffusion cohérente anharmonique dans l'hydrogène .

1. Considérations théoriques 23

a) L'excitation cohérente en termes de la modulation cohérente de polarisabilité moléculaire . Description classique et quantique .

b) La diffusion cohérente harmonique et anharmonique.

c) L'anharmonicité mécanique et électrique.

2. Expérience 35

a) Montage expérimental pour la mise en évidence de la diffusion anharmonique.

b) Etude de déplacement de la raie Q (1) de H_2 .

c) Résultats et discussion.

3. Comparaison quantitative entre la théorie et l'expérience. 46

4. Conclusions 49

III - Etudes des transferts d'énergie vibrationnelle par les méthodes de l'optique non-linéaire

1. Généralités sur la relaxation vibrationnelle des molécules diatomiques. 54

a) Mécanisme de la relaxation vibrationnelle.

b) Définition des différents paramètres.

2. Méthode expérimentale 62

a) Excitation.

b) Détection de la variation d'indice de réfraction.

3. Dispositif expérimental 73

a) Sources d'excitation.

b) Cuves à gaz.

c) Système de détection.

d) Evaluation expérimentale de Δn.

e) Dépouillement des résultats.

4. Mesures du temps de relaxation vibrationnelle à 300°K et discussion des résultats 90

a) Oxygène

b) Azote

c) Deutérium.

d) Hydrogène deutéré.

5. Mesures du temps de relaxation vibrationnelle du deutérium et de son mélange avec l'hydrogène entre 400 et 50°K 111

a) Introduction - présentation du problème.

b) Modification du montage expérimental.

c) Résultats expérimentaux.

d) Considérations théoriques et discussion des résultats en termes des différents paramètres moléculaires.

6. Calculs numériques tri-dimensionnels des transferts d'énergie vibrationnelle pour l'hydrogène et le deutérium en fonction de la température. 137

a) Introduction.

b) Potentiel intermoléculaire.

c) Méthode de calcul.

d) Résultats en fonction de T pour H_2 et ses isotopes.

e) Influence des différents paramètres sur la section efficace de désexcitation σ_{10}.

f) Comportement de σ_{10} aux très basses énergies (E < 20°K)

g) Conclusions.

Conclusions 174

Appendice I L'approximation de Born. 177

Appendice II La méthode d'intégration de Numerov 181

Appendice III Le programme de calcul des sections efficaces des collisions inélastiques. 185

INTRODUCTION

Depuis quelques années l'utilisation des techniques lasers a permis d'obtenir un grand nombre de résultats nouveaux dans les études des vibrations moléculaires dans les gaz. Ces techniques présentent l'énorme avantage , par rapport aux méthodes classiques , d'être sélectives et de pouvoir fournir des renseignements détaillés sur les données spectroscopiques des molécules et l'évolution de l'énergie entre les différents niveaux de vibration.

Les méthodes optiques non-linéaires d'excitation moléculaire utilisent , en général , la diffusion Raman stimulée et ses variantes. L'effet Raman stimulé dans les gaz a été étudié expérimentalement déjà en 1963[1]. Il a été montré que , pendant la durée de l'impulsion lumineuse excitatrice , une partie appréciable de l'énergie de l'onde incidente pouvait être transférée aux ondes diffusées . La conversion d'un photon de la fréquence fondamentale à la fréquence stokes entraînant la création d'un quantum d'énergie vibrationnelle , l'effet Raman stimulé permet de modifier considérablement , en un temps très court en comparaison avec la durée de vie , la population d'un niveau vibrationnel particulier . L'étude des molécules en vibration est ainsi possible . Ce phénomène de vibration peut être examiné , par exemple à l'aide de la diffusion anti-stokes[2] sous toutes ses variantes . Après l'excitation , les collisions ramènent progressivement le système à l'équilibre thermique . Ce retour peut être observé de diverses façons , soit par mesure directe de la population du niveau excité[3], soit en détectant la variation d'indice de réfraction consécutive à l'élévation de température qui accompagne le transfert vibration - translation[4] . Il permet la détermination du temps de relaxation vibrationnelle des molécules .

Nous avons entrepris dans la première partie de cette thèse d'étudier la vibration moléculaire anharmonique de la molécule d'hydrogène .

Nous commençons (Chapitre I) par la description théorique de la situation où deux ondes intenses de fréquences ω_1 et ω_2 au voisinage de la résonance , excitent une vibration moléculaire à $\omega_1 - \omega_2$. Ce phénomène joue un rôle essentiel dans la diffusion Raman stimulée que l'on peut interpréter comme la rediffusion inélastique et conérente de l'onde à ω_1 par la modulation de polarisabilité aux fréquences $\pm (\omega_1 - \omega_2)$. Lorsque l'intensité d'excitation croît , des effets anharmoniques , mécaniques et électriques contribuent à cette modulation de la polarisabilité à la fréquence $\pm 2 (\omega_1 - \omega_2)$. Ainsi, la lumière diffusée comporte dans son spectre des raies à $\omega_1 \pm 2 (\omega_1 - \omega_2)$ et $\omega_2 \pm 2 (\omega_1 - \omega_2)$ et l'on peut écrire l'onde de polarisation correspondante :

$$P_{NLS}\left[(\omega_1 + 2(\omega_1-\omega_2)), \vec{r}\right] = \chi^{(5)}(\omega_1,\omega_1,\omega_1,-\omega_2,-\omega_2,)E^3(\omega_1,\vec{r})E^{*2}(\omega_2,\vec{r})$$

En utilisant le laser comme faisceau sonde $\omega_o = \omega_1$, et en regardant la diffusion cohérente à la fréquence anti-stokes , nous avons pu observer cet effet dans l'hydrogène . Aux pressions élevées , il est masqué par la double diffusion $\omega_o \rightarrow \omega_o + (\omega_1 - \omega_2) \rightarrow \omega_o + 2 (\omega_1 - \omega_2)$ dont l'intensité est proportionnelle à p^4. Toutefois , aux basses pressions ($p \lesssim$ qq mm Hg) , la diffusion simple $\omega_o + 2 (\omega_1 - \omega_2)$, dont l'intensité est proportionnelle à p^2 , prédomine .

A l'origine de la modulation de polarisabilité , nous trouvons deux effets :

1) L'anharmonicité de la vibration moléculaire (anharmonicité mécanique).

2) La variation non-linéaire de la polarisabilité avec la variation de la distance internucléaire (anharmonicité électrique).

Notre expérience peut mener à la détermination de l'anharmonicité électrique des molécules . Le chapitre II est organisé de la façon suivante . Tout d'abord , nous analysons l'excitation moléculaire en termes de modulation cohérente de polarisabilité . Nous définissons ensuite la diffusion harmonique et anharmonique et faisons la distinction entre l'anharmonicité mécanique et électrique . Après la présentation de la partie expérimentale (Chapitre II.2) , nous tentons de comparer quantitativement la théorie avec les valeurs mesurées .

La deuxième partie de ce travail est consacrée aux études de transfert d'énergie de vibration à la translation dans les molécules diatomiques (Chapitre III) .

Le transfert V-T peut être défini d'une façon très simple , par l'équation :

$$A\ (v_i) + BC\ (n_i) \rightarrow A\ (v_j) + BC\ (n_j)$$

Dans ce processus , la molécule diatomique BC qui se trouve dans l'état vibrationnel n_i , entre en collision avec la molécule ou l'atome A , la vitesse relative du système en collision étant v_i . Après la collision, la molécule BC passe dans l'état vibrationnel n_j et la vitesse de séparation du système A + BC devient v_j .

L'excitation moléculaire est obtenue par le battement du laser à rubis (ω_1) avec le laser à colorant (ω_2) . Cette méthode , mise au point dans notre laboratoire[5,6] , permet de couvrir avec les colorants utilisés actuellement , toute la gamme des fréquences entre 14000 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} d'une façon parfaitement continue .

Le transfert d'énergie V-T , qui se produit par l'intermédiaire des collisions dans la zone excitée , donne lieu à une élévation de température et , par conséquent , à une variation d'indice de réfraction que l'on peut détecter par une technique de strioscopie[4] . De l'évolution de l'indice dans le temps il est possible de déduire le temps de relaxation vibrationnelle τ du niveau concerné .

L'importance des processus de relaxation et la connaissance des temps de désexcitation moléculaire sont considérables . Les taux de relaxation gouvernent des processus dynamiques tels que les ondes de chocs ou les ondes sonores , surtout dans le domaine des ultrasons . Ils déterminent les propriétés des lasers moléculaires . Les phénomènes de relaxation influencent la dissociation moléculaire ou la reconstitution atomique . Les mesures du temps de relaxation permettent enfin une meilleure compréhension du problème des forces intermoléculaires . Elles présentent un test véritable pour la validité des nouvelles théories du transfert de l'énergie .

Le Chapitre III commence par la discussion du mécanisme de la relaxation vibrationnelle . Nous y parlons tout d'abord , de l'étape d'excitation moléculaire , puis de l'étape de désexcitation et enfin, nous y présentons des méthodes différentes de détection du processus de relaxation . Après la description du dispositif expérimental (Chapitre III.3) , nous passons aux résultats des mesures à 300°K (Chapitre III.4) . Les gaz tels que l'oxygène , l'azote , le deutérium et l'hydrogène deutéré ont été étudiés .

Nous avons mis au point un programme sur ordinateur qui nous permet un traitement rapide de nos résultats expérimentaux . Les mesures concernant l'azote et ses mélanges sont les premières à être

effectuées à la température ambiante . La validité de la méthode a été vérifiée par l'étude du temps de relaxation de l'oxygène mélangé avec l'hélium . La comparaison de nos résultats avec les valeurs de τ obtenues par d'autres moyens et extrapolées à 300°K fait apparaître un certain écart avec la loi de Laudau - Teller et les lois de corrélation empirique telles que celle proposée par Millikan et White . En fait , ce genre de comportement est prévisible aux basses températures , en particulier par suite de la contribution plus forte de la partie attractif du potentiel.

Le deutérium a été étudié d'abord à la température ambiante en état pur ainsi qu'en mélanges avec H_2 , HD , ^3He , ^4He et Ar . La comparaison de nos résultats avec des valeurs obtenues par d'autres méthodes à la température ambiante montre qu'ils sont , en général , en bon accord . Nos temps de relaxation restent cohérents avec certaines prédictions théoriques[7] ; surtout l'effet isotopique prévu par Calvert[7] : $k_{D_2 - H_2} / k_{D_2 - D_2} = 16,6$ (k étant le taux de désexcitation vibrationnelle) est en excellent accord avec notre valeur expérimentale .

Le manque d'information sur le comportement des gaz aux basses températures (en-dessous de 300°K) nous a conduit à la construction d'un système spécial permettant d'effectuer les mesures de τ entre 500°K et 50°K environ . Le deutérium pur et son mélange avec l'hydrogène ont été ainsi étudiés (Chapitre III.5) . Cette étude complète l'investigation de l'hydrogène moléculaire entreprise dans notre laboratoire par M-M. Audibert , C. Joffrin et J. Ducuing[8] . Les résultats obtenus pour la première fois dans ce domaine des températures montrent que l'on ne peut absolument pas extrapoler les valeurs de k mesurées

aux hautes températures et prouvent les faiblesses des théories traditionnelles utilisées pour expliquer les processus de relaxation.

Dans la dernière partie du Chapitre III nous abordons les problèmes théoriques du transfert V-T en présentant les résultats des calculs numériques par la méthode de Distorted Waves et en les comparant aux valeurs expérimentales . L'étude numérique nous a permis d'examiner en détail l'influence des paramètres de la collision tels que la masse réduite du système ou son énergie de transition sur les temps de relaxation des molécules de l'hydrogène ainsi que le comportement des sections efficaces de désexcitation aux très basses énergies ($E < 20°K$).

Notre travail se termine par une courte présentation de l'approximation de Born (Appendice I) . La méthode Numerov utilisée pour la résolution numérique de l'équation radiale est donnée dans l'Appendice II . Le programme d'ordinateur complet , utilisé pour le calcul des sections efficaces des collisions σ , se trouve dans l'Appendice III.

REFERENCES

{1} R.W. Minck , R.W. Terhune , W.C. Rado , Appl. Phys. Lett., 3 , 181 (1963).

{2} J.A. Giordmaine and W. Kaiser , Phys. Rev., 144 , 676 , (1966).

{3} F. de Martini and J. Ducuing , Phys. Rev. Lett., 17 , 117 , (1966).

{4} J. Ducuing , C. Joffrin and J.P. Coffinet , Opt. Comm., 2 , 6 (1970).

{5} R. Frey , J. Lukasik and J. Ducuing , Chem. Phys. Lett., 14, 514 (1972) .

{6} R. Frey and F. Pradère , Opt. Comm. , 12 , 98 (1974) .

{7} J.B. Calvert , J. Chem. Phys. , 56 , 5071 (1972) .

{8} M-M. Audibert , C. Joffrin and J. Ducuing , Chem. Phys. Lett., 25 , 158 (1974) .

CHAPITRE I

CHAPITRE I

L'EXCITATION DES VIBRATIONS MOLECULAIRES PAR L'ACTION DE DEUX ONDES LUMINEUSES DE FREQUENCES ω_1 ET ω_2

Considérons un système quantique décrit par un hamiltonien H_o indépendant du temps . Un champ électrique $\vec{E}(\vec{r},t)$ agit sur ce système . Dans l'approximation dipolaire , c'est-à-dire lorsque les variations spatiales sont négligeables devant les dimensions du système , l'hamiltonien s'écrit[101] :

$$H' = - \vec{E} \cdot \vec{P} \qquad (1.01)$$

où P est l'opérateur moment dipolaire du système . L'hamiltonien total est alors $H = H_o + H'$.

Nous nous intéressons au système qui est un ensemble de molécules soumis à l'action d'un champ électrique intense de deux fréquences ω_1 et ω_2 . Soit $\omega_1 - \omega_2 \simeq \omega_{fi}$, la fréquence de vibration du système. L'hamiltonien de perturbation sera

$$H' = - \vec{P} \cdot \vec{E}_1 \, e^{i\omega_1 t} - \vec{P} \cdot \vec{E}_2 \, e^{-i\omega_2 t} + c.c. \qquad (1.02)$$

et nous pouvons calculer la valeur moyenne de l'amplitude de cette vibration moléculaire :

$$\langle q \rangle = Tr \, \rho q \qquad (1.03)$$

où ρ représente l'opérateur densité . On peut le développer en séries des puissances des amplitudes du champ électrique[102]

$$\rho(t) = \rho^{(o)}(t) + \rho^{(1)}(t) + \rho^{(2)}(t) + \ldots \qquad (1.04)$$

La résolution par la méthode d'itération de l'équation d'évolution de l'opérateur densité

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = (ih)^{-1} \left[H(t) , \rho(t) \right] - \frac{\partial \rho}{\partial t} \Big|_R \qquad (1.05)$$

où le dernier facteur représente l'amortissement , nous donne les termes $\rho^{(n)}(t)$ de la matrice de densité :

$$\rho^{(1)}_{nn'}(t)=\Big\{\rho^{(1)}_{nn'}(\omega_1)e^{i\omega_1 t} + \rho^{(1)}_{nn'}(-\omega_2)e^{-i\omega_2 t} + \rho^{(1)}_{nn'}(-\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + \rho^{(1)}_{nn'}(\omega_2)e^{i\omega_2 t}\Big\}\, e^{i\omega_{nn'}t} \qquad (1.06)$$

où $\rho^{(1)}_{nn'}(\omega_1)$ et $\rho^{(1)}_{nn'}(-\omega_2)$ sont

$$\rho^{(1)}_{nn'}(\omega_1) = - H'_{nn'}(\omega_1)\left\{\rho^{(0)}_{n'n'} - \rho^{(0)}_{nn}\right\} \frac{1}{\hbar(\omega_1+\omega_{nn'}-i\Gamma_{nn'})}$$

$$\rho^{(1)}_{nn'}(-\omega_2) = H'_{nn'}(-\omega_2)\left\{\rho^{(0)}_{n'n'} - \rho^{(0)}_{nn}\right\} \frac{1}{\hbar(\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'})}$$

D'une façon semblable, nous pouvons calculer

$$\begin{aligned}\rho^{(2)}_{nn'}(\omega_1-\omega_2) = \sum_{n''} \frac{1}{\hbar(-\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'})} \times \Bigg\{ & \\ H'_{nn''}(\omega_1)H'_{n''n'}(-\omega_2)\frac{\rho^{(0)}_{n'n'} - \rho^{(0)}_{n''n''}}{\hbar(\omega_2-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'})} + & \\ H'_{nn''}(-\omega_2)H'_{n''n'}(\omega_1)\frac{\rho^{(0)}_{n''n''} - \rho^{(0)}_{nn}}{\hbar(\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{n''n})} + & \\ H'_{nn''}(-\omega_2)H'_{n''n'}(\omega_1)\frac{\rho^{(0)}_{n'n'} - \rho^{(0)}_{n''n''}}{\hbar(-\omega_1-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'})} + & \\ H'_{nn''}(\omega_1)H'_{n''n'}(-\omega_2)\frac{\rho^{(0)}_{n''n''} - \rho^{(0)}_{nn}}{\hbar(-\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{n''n})} \Bigg\} & \end{aligned} \qquad (1.07)$$

Ainsi nous obtenons pour la valeur moyenne de l'amplitude de la vibration cohérente moléculaire à la fréquence $\omega_1-\omega_2$:

$$\langle q\rangle^{(2)}_{\omega_1-\omega_2} = \sum_{n,n',n''} \Bigg[H'_{nn''}(\omega_1)H'_{n''n'}(-\omega_2)\, q_{n'n} \frac{\rho^{(0)}_{n'n'} - \rho^{(0)}_{n''n''}}{\hbar(\omega_2-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'})}$$

$$+ H'_{nn''}(-\omega_2)H'_{n''n'}(\omega_1)\, q_{n'n} \frac{\rho^{(0)}_{nn} - \rho^{(0)}_{n''n''}}{\hbar(\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{n''n})}$$

$$+ H'_{nn''}(-\omega_2)H'_{n''n'}(\omega_1)\, q_{n'n} \frac{\rho^{(0)}_{n'n'} - \rho^{(0)}_{n''n''}}{\hbar(-\omega_1-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'})}$$

$$+ H'_{nn''}(\omega_1)H'_{n''n'}(-\omega_2)\, q_{n'n} \frac{\rho^{(0)}_{nn} - \rho^{(0)}_{n''n''}}{\hbar(-\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{n''n})} \Bigg]$$

$$\times \frac{1}{(-\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{n'n})} \qquad (1.08)$$

De même, on obtient d'une façon générale[103]

$$\rho^{(3)}_{nn'}(\omega_s+\omega_t+\omega_u) = \sum_{s,t,u} \Bigg[\frac{1}{\hbar(\omega_s+\omega_t+\omega_u-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'})} \sum_{n'',n'''} \Bigg\{$$

$$H'_{nn'''}(\omega_u)H'_{n'''n''}(\omega_s)H'_{n''n'}(\omega_t) \frac{\rho^{(0)}_{n'n'} - \rho^{(0)}_{n''n''}}{\hbar^2(\omega_s+\omega_t-\omega_{n'''n'}+i\Gamma_{n'''n'})(\omega_t-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'})} +$$

$$H'_{nn'''}(\omega_u)H'_{n'''n''}(\omega_t)H'_{n''n'}(\omega_s) \frac{\rho^{(0)}_{n''n''} - \rho^{(0)}_{n'''n'''}}{\hbar^2(\omega_s+\omega_t-\omega_{n'''n'}+i\Gamma_{n'''n'})(\omega_t-\omega_{n'''n''}+i\Gamma_{n'''n''})} +$$

$$H'_{nn'''}(\omega_s)H'_{n'''n''}(\omega_t)H'_{n''n'}(\omega_u) \frac{\rho^{(0)}_{n'''n'''} - \rho^{(0)}_{n''n''}}{\hbar^2(\omega_s+\omega_t-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''})(\omega_t-\omega_{n'''n''}+i\Gamma_{n'''n''})} +$$

$$H'_{nn'''}(\omega_t)H'_{n'''n''}(\omega_s)H'_{n''n'}(\omega_u) \frac{\rho^{(0)}_{nn} - \rho^{(0)}_{n'''n'''}}{\hbar^2(\omega_s+\omega_t-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''})(\omega_t-\omega_{nn'''}+i\Gamma_{nn'''})} \Bigg\} \Bigg]$$

(1.09)

où s , t , u sont les fréquences ω_1 , ω_2 et ω_3 . Nous pouvons déduire de cette équation la composante de Fourier à la fréquence $\omega_1 - (\omega_1 - \omega_2)$. Ceci nous permettra d'obtenir l'expression de la polarisation du 3ème ordre à la fréquence stokes[104] $\omega_s = \omega_1 - \omega_1 + \omega_2$

$$\langle P^{NL}(\omega_s)\rangle = N \, Tr \{ P\rho^{(3)}(\omega_1 - \omega_1 + \omega_2)\} \qquad (1.10)$$

qui intervient dans l'effet Raman stimulé (N est le nombre de molécules par l'unité de volume du milieu) . Le processus Raman stimulé correspond à l'amplification dans le milieu de l'onde ω_2 en présence d'une onde intense de fréquence ω_1 (l'onde laser) telle que $\omega_1 - \omega_2 \tilde{\simeq} \omega_{fi}$ est la fréquence de vibration moléculaire .

En gardant dans (1.09) uniquement les termes résonants et en supposant que l'état fondamental est le seul niveau peuplé ($\rho^{(o)}_{ii} = 1$), on obtient

$$P^{NL}(\omega_s) = \chi^{(3)}(\omega_1, -\omega_1, \omega_2) \, |E_1|^2 E_2 \qquad (1.11)$$

où la susceptibilité stokes est

$$\chi^{(3)}(\omega_1,-\omega_1,\omega_2) = \frac{1}{\hbar} \frac{\left|A_{fi}^{\alpha_L \alpha_S}(\omega_1)\right|^2}{(\omega_{fi}-(\omega_1-\omega_2) + i\Delta\omega)} \qquad (1.12)$$

avec

$$A_{fi}^{\alpha\beta}(\omega_1) = \frac{1}{\hbar} \sum_d \left[\frac{\langle f|P_\alpha|d\rangle \langle d|P_\beta|i\rangle}{\omega_{df} + \omega_1} + \frac{\langle f|P_\beta|d\rangle \langle d|P_\alpha|i\rangle}{\omega_{di} - \omega_1} \right] \qquad (1.13)$$

$\Delta\omega$ correspond dans (1.12) à la demi-largeur de la transition Raman .

Les ondes laser et stokes peuvent interagir dans le milieu par l'intermédiaire d'un processus paramétrique du 3ème ordre pour produire une source de polarisation à la fréquence anti-stokes

$$\omega_{AS} = \omega_1 + \omega_{fi} = 2\omega_1 - \omega_2$$

Celle-ci est donnée par

$$P^{NL}(\omega_{AS}) = \chi^{(3)}(\omega_1, \omega_1, -\omega_2)\, E_1^* E_1^* E_2^* \quad (1.14)$$

avec

$$\chi^{(3)}(\omega_1, \omega_1, -\omega_2) = \frac{1}{\hbar} \frac{A_{fi}^{\alpha_L \alpha_S}(\omega_1)\, A^{\alpha_{AS} \alpha_L^*}(\omega_2)}{\omega_{fi} - (\omega_1 - \omega_2) + i\Delta\omega} \quad (1.15)$$

obtenu de la même façon que l'éq.(1.11).

Dans l'approximation des ondes planes , les ondes laser et stokes sont

$$E(\omega_1, \vec{r}) = \hat{e}_1 \mathcal{E}_1(\omega_1, \vec{r})\, e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} \quad (1.16)$$

$$E(\omega_2, \vec{r}) = \hat{e}_2 \mathcal{E}_2(\omega_2, \vec{r})\, e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} \quad (1.17)$$

Le vecteur de polarisation $\hat{e}$ et le vecteur d'onde k sont ceux de l'onde libre et $\vec{\mathcal{E}}(\omega, \vec{r})$ est l'amplitude complexe du champ . La solution des équations de Maxwell pour des ondes planes donne pour l'onde stokes

$$\frac{\partial \mathcal{E}_2}{\partial z} = i \frac{4\pi^2}{n\lambda_2} \left(\hat{e}_2 \cdot \vec{P}(\omega_2, Z) \right) e^{ik_2 z} \quad (1.18)$$

où $\vec{P}(\omega_2, z) = \chi^{(3)}(\omega_1, -\omega_1, \omega_2)\, \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_1^* \mathcal{E}_2$ est l'onde de polarisation à la fréquence stokes . On a alors

$$\frac{\partial \mathcal{E}_2}{\partial z} = i \frac{4\pi^2}{n\lambda_2} \left\{ \hat{e}_2 \cdot \chi^{(3)}(\omega_1, -\omega_1, \omega_2)\, \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_1^* \hat{e}_2 \right\} \mathcal{E}_2 \quad (1.19)$$

et l'on voit immédiatement que l'amplification de l'onde stokes se fait avec un gain

$$g = \frac{8\pi^2}{n_{\omega_2} \lambda_2} \left| e_2 \cdot \chi^{(3)}(\omega_1, -\omega_1, \omega_2)\, \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_1^* \hat{e}_2 \right| \quad (1.20)$$

On peut aussi montrer que l'onde de polarisation correspondante à la fréquence ω_{AS} :

$$P(2\omega_1 - \omega_2, r) = \chi^{(3)}(\omega_1, \omega_1, -\omega_2)\, \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2^* e^{i(2k_1 - k_2)} \quad (1.21)$$

créera effectivement un champ anti-stokes si la condition de conservation de la quantité de mouvement

$$2\,k_1 = k_2 + k_{AS}$$

est satisfaite .

Nous ne discuterons pas ici les détails de l'effet Raman stimulé qui a été décrit par de nombreux auteurs[101,102,104] . Cependant , nous nous intéressons à la probabilité de transition entre les états $i \rightarrow j$ du système soumis à l'action des deux ondes de fréquences ω_1 et ω_2 .

Soit m_2 photons par unité de volume dans un mode du champ de fréquence ω_2 dont la largeur est $\Delta\omega$ et l'extension spatiale $\Delta\Omega$. L'onde incidente à la fréquence ω_1 est caractérisée par le flux F_1 . Soit N molécules par l'unité de volume dans notre système . La probabilité pour la diffusion d'un photon incident dans un mode donné , par les molécules du milieu est

$$\frac{dm_2}{dt} = N\,\sigma\,F_1\,(1 + m_2) \qquad (1.22)$$

où σ définit la section efficace Raman . En termes de la section efficace différentielle , elle est

$$\sigma = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega\, \partial \Omega}\,\Delta\omega\Delta\Omega \qquad (1.23)$$

où , pour un mode ,

$$\Delta\omega\Delta\Omega = (2\pi)^3\,\frac{c^3}{\omega_2^2}$$

Nous sommes en présence des effets stimulés , $m_2 >> 1$ et la probabilité de transition s'écrit

$$\frac{dp_{i\to j}}{dt} = \frac{1}{N}\frac{dm_2}{dt} = (2\pi)^3 \frac{c^3}{\omega_2^2} F_1 m_2 \frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega\partial\Omega} \qquad (1.24)$$

Le flux des photons à la fréquence ω_2 étant $F_2 = m_2\, c$, nous obtenons

$$\frac{dp_{i\to j}}{dt} = F_1 F_2 \lambda_2^2 \frac{\partial^2\sigma}{\partial\nu\partial\Omega} \qquad (1.25)$$

La probabilité de transition est donc proportionnelle à la section efficace différentielle Raman . Il est également possible de montrer que le gain Raman (éq. (1.20)) est proportionnel à $\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\nu}$. Nous avons discuté dans ce chapitre de l'excitation d'un système à deux niveaux par l'action simultanée de deux ondes lumineuses intenses . Nous avons utilisé pour décrire la perturbation du système , l'hamiltonien dans l'approximation dipolaire

$$H' = -\vec{E}\,.\,\vec{P}$$

Giordemaine a montré[105] que ce hamiltonien peut s'exprimer par un hamiltonien équivalant

$$H' \simeq -\frac{1}{2}\,\alpha(q)\,E^2$$

où $\alpha(q)$ est la polarisabilité dépendant de la coordonnée de vibration de la molécule . Cette dernière expression sera utilisée dans le chapitre II lors de la discussion de la modulation cohérente de polarisabilité .

REFERENCES DU CHAPITRE I

{101} N. Bloembergen , Nonlinear Optics , W.A. Benjamin , New York, 1965 .

{102} P.N. Butcher , Nonlinear Optical Phenomena , Ohio State University 1965 .

{103} C. Flytzanis dans "Quantum Electronics" éd. par Rabin et Tang , Academic Press (à paraître) .

{104} J. Ducuing , "Quantum Optics" , Proceedings of the International School of Physics , 1967 , éd. par R.J. Glauber , Academic Press , 1970 .

{105} J.A. Giordmaine "Parametric Optics" , Proceedings of the International School of Physics , 1967 , éd. R.J. Glauber , Academic Press , 1970 .

CHAPITRE II

CHAPITRE II

LA DIFFUSION COHERENTE ANHARMONIQUE DANS L'HYDROGENE {200}

1. CONSIDERATIONS THEORIQUES

a. L'excitation cohérente en termes de la modulation cohérente de la polarisabilité moléculaire .

Description classique et quantique .

L'excitation cohérente de la vibration moléculaire par battement Raman[201,202] d'un faisceau laser (ω) et d'un faisceau stokes (ω') peut être étudiée en termes d'un simple modèle classique proposé à l'origine par Townes et coll.[203] et discuté par Ducuing[204].

L'énergie potentielle d'une molécule de polarisabilité α dans un champ électrique $\vec{E}(\vec{r},t)$ est

$$W = -\frac{1}{2}\alpha(q)|\vec{E}(\vec{r},t)|^2 \qquad (2.1)$$

où q est la coordonnée normale de cette molécule . La dépendance de la distribution électronique, et par conséquent de la polarisabilité de q , conduit au couplage entre la molécule et le champ électromagnétique . Une vibration cohérente qui peut être appliquée à la molécule par l'action combinée des ondes laser et stokes produit donc une modulation cohérente de la polarisabilité

$$\delta\alpha(\vec{r},t) = \delta\alpha(\omega-\omega',\vec{r})\, e^{i(\omega-\omega')t} + c.c. \qquad (2.2)$$

La force provoquant cette vibration est

$$F = -\frac{\partial W}{\partial q} = \frac{1}{2}\frac{\partial \alpha}{\partial q} E^2 \qquad (2.3)$$

C'est donc par l'intermédiaire de E^2 que cette force contient une composante de Fourier résonante à $\omega-\omega' = \omega_v$. Cette modulation

cohérente permet de créer dans le milieu un réseau d'indice oscillant à la fréquence ω_v qui produit ensuite une diffusion cohérente inélastique de l'onde laser . L'onde nouvelle ainsi formée s'appelle l'onde anti-stokes $\omega_{AS} = \omega + (\omega-\omega')$.

Si les faisceaux laser et stokes sont représentés par une onde avec les composantes de Fourier à la fréquence ω et ω'

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, \omega)e^{-i\omega t} + \vec{E}(\vec{r}, \omega')e^{-i\omega' t} + \text{c.c.} \qquad (2.4)$$

où $\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \vec{\mathcal{E}}(\vec{r})e^{i\vec{k}.\vec{r}}$

et $\vec{E}(\vec{r},\omega') = \vec{\mathcal{E}}'(\vec{r})e^{i\vec{k}'.\vec{r}}$

$\vec{k}$ et $\vec{k}'$ étant les vecteurs d'onde laser et stokes, la polarisation à la fréquence stokes du milieu est[205]

$$\vec{P}(\vec{r},\omega') = \chi^{(3)}(\omega,-\omega,\omega')\vec{\mathcal{E}}\vec{\mathcal{E}}^{*}\vec{\mathcal{E}}' e^{i\vec{k}'.\vec{r}} \qquad (2.5)$$

où $\chi^{(3)}$ est un tenseur de susceptibilité d'ordre trois qui correspond au mélange de trois ondes lumineuses pour en produire une quatrième. On trouve ainsi pour la force appliquée (2.3) :

$$F = \frac{1}{2}\frac{\partial\alpha}{\partial q}\left(\mathcal{E}\mathcal{E}' e^{i(\vec{k}-\vec{k}').\vec{r} - i(\omega-\omega')t} + \text{c.c.}\right) \qquad (2.6)$$

α,$\mathcal{E}$ et $\mathcal{E}'$ sont présentés ici comme des scalaires pour des raisons de simplicité . Si la force varie périodiquement, la coordonnée q satisfait l'équation d'un oscillateur harmonique amorti

$$\ddot{q} + \Gamma\dot{q} + \omega_v q^2 = F/m \qquad (2.7)$$

où Γ représente l'amortissement , m est la masse réduite et $\omega_v = \omega-\omega'$ la fréquence de vibration de l'oscillateur . La solution de cette équation différentielle du second ordre régissant la coordonnée normale q est alors :

$$q(\omega-\omega') = \frac{\frac{\partial\alpha}{\partial q}\left(\mathcal{E}\mathcal{E}^{*\prime}\, e^{i(\vec{k}-\vec{k}').\vec{r} - i(\omega-\omega')t} + c.c.\right)}{2m\left(\omega_v^2 - (\omega-\omega')^2 + i\Gamma\omega_v\right)} \qquad (2.8)$$

Si le milieu est un gaz, on peut négliger les corrections de champ local et la modulation cohérente de la polarisabilité ainsi que la susceptibilité à la résonance, se propagent comme une onde et s'expriment par

$$\delta\chi = Nq\frac{\partial\alpha}{\partial q} = \frac{N\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)^2\left(\mathcal{E}\mathcal{E}^{*\prime}\, e^{i(\vec{k}-\vec{k}').\vec{r} - i(\omega-\omega')t} + c.c.\right)}{2m\left(\omega_v^2 - (\omega-\omega')^2 + i\Gamma\omega_v\right)} \qquad (2.9)$$

Lorsque l'intensité d'excitation croît, des effets anharmoniques mécaniques et électriques apparaissent aux fréquences harmoniques de l'excitation $\pm 2(\omega-\omega')$. Nous devons alors considérer l'équation d'un oscillateur anharmonique dont le potentiel de vibration contient des termes nonlinéaires en q :

$$\ddot{q} + \Gamma\dot{q} + \omega_v^2 q + 3\beta q^2 + 4\gamma q^3 = F/m \qquad (2.10)$$

En l'absence de termes nonlinéaires dans (2.10) nous obtenons la solution pour $q(\omega-\omega')$ sous la forme de l'éq.(2.8) . L'approximation nonlinéaire au 1er ordre nous donnerait comme solution des composantes de Fourier aux fréquences , entre autres , $\pm 2(\omega-\omega')$ et

$$q\,(2(\omega-\omega')) \propto [q\,(\omega-\omega')]^2$$

L'effet d'anharmonicité mécanique est donc dû aux termes nonlinéaires du potentiel de vibration qui fait apparaître dans le spectre de la vibration moléculaire des fréquences harmoniques de l'excitation

$$q = q\,(\omega-\omega')e^{-i(\omega-\omega')t} + q\,(2(\omega-\omega'))e^{-2i(\omega-\omega')t} + \ldots + c.c. \quad (2.11)$$

Nous avons déjà dit que le couplage entre la coordonnée de vibration q et le champ est décrit dans le traitement classique par la polarisabilité α qui peut être développée

$$\alpha = \alpha_o + \frac{\partial\alpha}{\partial q} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}\, q^2 + \cdots \quad (2.12)$$

De l'éq. (2.12) on voit immédiatement que l'anharmonicité électrique est due aux variations nonlinéaires de la polarisabilité avec la variation de la distance internucléaire (terme $\frac{1}{2}\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}\, q^2$) . On trouve ainsi deux contributions : mécanique et électrique à la modulation de polarisabilité à la fréquence $2(\omega-\omega')$

$$\alpha(2(\omega-\omega')) = \frac{\partial\alpha}{\partial q}\, q(2(\omega-\omega')) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}\, q^2(\omega-\omega') \quad (2.13)$$

Nous ne reproduisons pas ici les résultats des calculs classiques de ces deux termes car , de toute manière , ils ne sont pas exacts . Il faut les analyser du point de vue de la mécanique quantique.

Supposons qu'un champ décrit dans l'éq.(2.4) soit en interaction avec N molécules diatomiques par unité de volume d'un gaz . Soit la différence de fréquences $\omega-\omega'$ proche à la fréquence de vibration ω_{10}. L'hamiltonien d'interaction entre le champ et la matière peut être décrit[{204}] sous la forme

$$H_I = -\frac{1}{2}\,\alpha_m(q)\, E^2$$

où q est la distance internucléaire et α_m représente l'opérateur de polarisabilité moléculaire exprimé par (2.12).

La valeur moyenne de α , traité ici comme un scalaire pour la simplicité, est

$$\langle\alpha_m\rangle = Tr(\alpha_m\rho)$$

où $\rho = \rho^{(o)} + \rho^{(1)} + \rho^{(2)} + \ldots$ est l'opérateur densité [206]. $\langle\alpha_m\rangle$ peut être calculé par la théorie des perturbations et nous ne reproduirons pas ici le détail des calculs qui peuvent être trouvés dans , par exemple , "Nonlinear Optics" de N.Bloembergen [207].

Le résultat pour le terme du premier ordre dans $\langle\alpha_m\rangle$ donne la composante de Fourier de la polarisabilité moyenne à la fréquence $\omega-\omega'$, celui du deuxième ordre fournit la composante à la fréquence harmonique 2 $(\omega-\omega')$:

$$\alpha(\omega-\omega', \vec{r}) = \frac{\alpha_{01}^2 E(\omega, \vec{r})\, E^*(\omega', \vec{r}) \left[\rho_{00}^{(0)} - \rho_{11}^{(0)}\right]}{\hbar\left((\omega-\omega') - \omega_{10} + i\Gamma_{10}\right)} \qquad (2.14)$$

$$\alpha\left(2(\omega-\omega'), \vec{r}\right) = \frac{1}{\hbar^2} E^2(\omega, \vec{r})\, E^{*2}(\omega', \vec{r})\, \rho_{00}^{(0)} \sum_{f,n} \alpha_{0n}\alpha_{nf}\alpha_{f0}$$

$$\left\{ \frac{1}{\left(2(\omega-\omega') - \omega_{n0} + i\,\Gamma_{n0}\right)\left((\omega-\omega') - \omega_{f0} + i\,\Gamma_{f0}\right)} - \right.$$

$$\frac{1}{\left(2(\omega-\omega') - \omega_{fn} + i\Gamma_{fn}\right)\left((\omega-\omega') + \omega_{n0} + i\Gamma_{0n}\right)} -$$

$$\frac{1}{\left(2(\omega-\omega') - \omega_{fn} + i\Gamma_{fn}\right)\left((\omega-\omega') - \omega_{f0} + i\Gamma_{f0}\right)} + \qquad (2.15)$$

$$\left. \frac{1}{\left(2(\omega-\omega') + \omega_{f0} + i\Gamma_{f0}\right)\left((\omega-\omega') + \omega_{n0} + i\Gamma_{0n}\right)} \right\}$$

où $\rho^{(o)}$ représente l'opérateur densité en l'absence de perturbation. En gardant uniquement les termes résonants ces expressions peuvent être écrites sous la forme :

$$\alpha(\omega-\omega', \vec{r}) = \frac{\alpha_{01}^2}{\hbar} G(\omega-\omega')\, E(\omega, \vec{r})\, E^*(\omega', \vec{r}) \qquad (2.16)$$

$$\alpha(2(\omega-\omega'), \vec{r}) = \frac{\alpha_{01}}{\hbar^2} \sum_n \alpha_{0n}\alpha_{n1}\, G(\omega-\omega')\, E^2(\omega, \vec{r})\, E^{*2}(\omega', \vec{r})$$

$$\left\{(2(\omega-\omega') - \omega_{n0})^{-1} - (2(\omega-\omega') + \omega_{n1})^{-1}\right\} \qquad (2.17)$$

où $$G(\omega-\omega') = \int \frac{g(\omega_{10})\, d\omega_{10}}{\omega-\omega' - \omega_{10} + i\Gamma_{10}}$$

$g(\omega_{10})$ représente la fonction normalisée de distribution des fréquences vibrationnelles ,α_{ij} sont les éléments de matrice (réels) entre les états vibrationnels i et j de l'opérateur α_m , ω_{10} est la fréquence de transition $1 \rightarrow 0$ et Γ_{10}donne la demi-largeur de cette transition . C'est donc l'éq. (2.17) qui permettra d'expliquer les effets anharmoniques .

b. <u>La diffusion cohérente harmonique et anharmonique</u>

L'hydrogène possède une très forte anharmonicité moléculaire. Avec les valeurs de Herzberg[208] pour H_2

$$\omega_e = 4395{,}2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_e x_e = 117{,}9 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_e y_e = 0{,}29 \text{ cm}^{-1}$$

nous trouvons $\omega_{10} = 4160{,}3 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{20} = 8087{,}5 \text{ cm}^{-1}$ et $2\omega_{10} - \omega_{20} = 233{,}2 \text{ cm}^{-1} \simeq 2\omega_{10}/36$. En gardant dans l'éq.(2.17) uniquement la contribution de $n = 2$, qui est dominante , la polarisabilité harmonique devient maintenant :

$$\alpha(2(\omega-\omega'), r) = \frac{\alpha_{10}\alpha_{21}\alpha_{02}}{\hbar^2(2\omega_{10}-\omega_{20})} G(\omega-\omega') E^2(\omega, \vec{r}) E^{*2}(\omega', \vec{r}) \qquad (2.18)$$

Comme il a été souligné auparavant la modulation cohérente de polarisabilité donne lieu à une diffusion inélastique cohérente de l'onde incidente . Ainsi l'onde à la fréquence ω crée les champs aux fréquences $\omega + (\omega-\omega')$ et $\omega + 2(\omega-\omega')$ et les polarisations du milieu deviennent[205]

$$P(\omega + (\omega-\omega'), \vec{r}) = \chi^{(3)}(\omega,\omega,-\omega') E^2(\omega,\vec{r}) E^*(\omega',\vec{r}) \qquad (2.19)$$

$$P(\omega + 2(\omega-\omega'), \vec{r}) = \chi^{(5)}(\omega,\omega,\omega,-\omega',-\omega') E^3(\omega,\vec{r}) E^{*2}(\omega',\vec{r}) \qquad (2.20)$$

Il faut tout de même remarquer qu'en plus de la diffusion anharmonique à la fréquence $\omega + 2(\omega-\omega')$, il existe la diffusion cohérente à la même fréquence ayant comme origine la double diffusion associée avec la modulation de polarisabilité exprimée par (2.16) . C'est un effet à deux étapes que l'on peut écrire

$$\omega + (\omega-\omega') \rightarrow \omega_{AS_I} \quad \text{et} \quad \omega_{AS_I} + (\omega-\omega') \rightarrow \omega_{AS_{II}}$$

La fréquence $\omega_{AS_{II}}$ est évidemment égale à $\omega + 2(\omega-\omega')$.

Nous nous trouvons ainsi dans notre expérience en présence de trois formes de diffusion cohérente dues à la modulation de polarisabilité . Leurs polarisations , en tenant compte de (2.16) et (2.17) sont :

1) La diffusion harmonique

$$P(\omega+(\omega-\omega')) = N\alpha(\omega-\omega',\vec{r})\, E(\omega,\vec{r}) \qquad (2.21)$$

2) La double diffusion

$$P(\omega+2(\omega-\omega')) = N\alpha(\omega-\omega',\vec{r})\, E(\omega+(\omega-\omega'),\vec{r}) \qquad (2.22)$$

3) La diffusion anharmonique

$$P(\omega+2(\omega-\omega')) = N\alpha(2(\omega-\omega'),\vec{r})\, E(\omega,\vec{r}) \qquad (2.23)$$

L'effet dû à la diffusion anharmonique est très faible et masqué dans les conditions habituelles par la double diffusion cohérente .Nous avons néanmoins réussi à l'observer, pour la première fois directement dans l'hydrogène . Notre expérience a été faite en utilisant la différence des variations des deux diffusions en fonction du nombre de molécules N ou de la pression . Si l'intensité de la double diffusion varie comme $(N^2)^2 = N^4$, la diffusion anharmonique ne varie que comme N^2 (il ne faut pas oublier que nous sommes en présence des effets cohérents) et doit donc dominer aux basses pressions . Elle doit également dominer pour des longueurs des zones d'interaction très courtes.

Ceci s'explique facilement si on suppose que l'on se trouve en présence des ondes planes . La solution des équations de Maxwell pour une onde plane se propageant vers l'avant est[207]

$$\frac{\partial E_i}{\partial z} = i\frac{4\pi}{\eta\lambda_i} P(\omega_i)\, e^{i\Delta kz} \qquad (2.24)$$

où Δk décrit la relation de phases . Pour l'onde anti-stokes $\Delta k = 2k-k' - k_{AS_I}$. A cause de la dispersion du milieu le terme de

phase $e^{i\Delta kz}$ n'est pas nul et l'on peut définir une longueur de cohérence ℓ_c telle que $\ell_c = \Pi/\Delta k$. Cette longueur de cohérence pour l'onde anti-stokes dans l'hydrogène est de l'ordre de 20 cm ce qui est bien supérieur à la longueur de la zone d'interaction . En supposant que le désaccord de phases soit négligeable , en tenant compte des éq. (2.19 - 2.20) et après intégration de (2.24) entre 0 et z , il résulte que les diffusions anti-stokes vers l'avant sont :

$$\text{narmonique} : I\,(\omega+(\omega-\omega')) \propto N^2 |\chi^{(3)}|^2 \; I^2 I' z^2 \qquad (2.25)$$

$$\text{double} : I\,(\omega+2\,(\omega-\omega')) \propto N^4 |\chi^{(3)}|^4 I^3 \; I'^2 \; z^4 \qquad (2.26)$$

$$\text{anharmonique} : I\,(\omega+2(\omega-\omega') \propto N^2 |\chi^{(5)}|^2 \; I^3 \; I'^2 \; z^2 \qquad (2.27)$$

où I et I' indiquent les intensités des ondes aux fréquences ω et ω'. On voit que , la double diffusion étant proportionnelle à $(Nz)^4$, la diffusion anharmonique à la fréquence $2(\omega-\omega')$ devrait se mettre en évidence pour des longueurs d'interaction plus courtes et aux plus basses pressions.

c. L'anharmonicité mécanique et électrique

Le fait que les termes d'anharmonicités mécanique et électrique contribuent à la modulation de polarisabilité à la fréquence $2\,(\omega-\omega')$ n'est pas immédiatement évident sous la forme de $\alpha(2(\omega-\omega'),\vec{r})$ de l'éq. (2.18) mais apparaît clairement après l'évaluation des éléments de matrice α_{ij} et le dénominateur de l'énergie $2\omega_{10} - \omega_{20}$.

Supposons que le potentiel de vibration U (q) soit

$$U\,(q) = \frac{1}{2}\, k_e\, q^2 + \beta q^3 + \gamma q^4 \qquad (2.28)$$

La polarisabilité moléculaire est représentée par (2.13) . L'hamiltonien H s'écrit $H = H_o + H'$

où $H_o = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2}k_e q^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}k_e q^2$

et $H' = \beta q^3 + \gamma q^4$

Mettons $P = p/\sqrt{m}$, $Q = \sqrt{m}\, q$ et $k_e/m = \omega^2$. En écrivant les opérateurs d'annihilation et de création comme

$$b = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left(\sqrt{\omega}\, Q + \frac{i}{\sqrt{\omega}} P\right)$$

$$b^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left(\sqrt{\omega}\, Q - \frac{i}{\sqrt{\omega}} P\right)$$

et $$b + b^\dagger = 2Q\sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}}$$

Q devient $\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}\,(b+b^\dagger)$ et ainsi $q = x(b+b^\dagger)$ où $x = (\hbar/2m\omega)^{1/2}$.
L'hamiltonien H s'écrit alors

$$H = \hbar\left(b^\dagger b + \frac{1}{2}\right) + \beta x^3 (b+b^\dagger)^3 + \gamma x^4 (b+b^\dagger)^4 \qquad (2.29)$$

On peut procéder maintenant à l'évaluation du terme

$\frac{\alpha_{10}\,\alpha_{21}\,\alpha_{02}}{\hbar^2(2\omega_{10}-\omega_{20})}$ dans (2.18) par la théorie des perturbations.

En tenant compte des propriétés des opérateurs b et $b^\dagger$:

$$bb^\dagger - b^\dagger b = 1$$

$$b^\dagger b = n$$

$$b|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle$$

$$b^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle$$

et sachant que

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle$$

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) + \langle n|H'|n\rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n|H'|n'\rangle \langle n'|H'|n\rangle}{E_{nn'}}$$

et que ,

$$\alpha_{ij} = \left\{\langle i| + \sum_{n'} \frac{\langle i|H'|n'\rangle \langle n'|}{E_{in'}}\right\} (\alpha_m) \left\{|j\rangle + \sum_{m'} \frac{|m'\rangle \langle m'|H'|j\rangle}{E_{jm'}}\right\}$$

on peut montrer que ,

$$2\omega_{10} - \omega_{20} = 60 \frac{\beta^2 x^6}{\hbar\Omega} - 12\gamma x^4 \tag{2.30a}$$

$$\alpha_{01} = x \frac{\partial\alpha}{\partial q} - 10\, x^2 \frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2} \frac{\beta x^3}{\hbar\Omega} \tag{2.30b}$$

$$\alpha_{21} = \sqrt{2}\, x \frac{\partial\alpha}{\partial q} - 18\sqrt{2}\, x^2 \frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2} \frac{\beta x^3}{\hbar\Omega} \tag{2.30c}$$

$$\alpha_{02} = \frac{\sqrt{2}}{2} x^2 \frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2} + 2\sqrt{2}\, x \frac{\partial\alpha}{\partial q} \frac{\beta x^3}{\hbar\Omega} \tag{2.30d}$$

où $x = (\hbar/2\mu\Omega)^{1/2}$, μ et Ω étant respectivement la masse réduite et la fréquence d'oscillateur harmonique. En négligeant les termes en $\beta\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}$ (ainsi $\alpha_{21} = \sqrt{2}\alpha_{01}$), l'éq. (2.18) devient :

$$\alpha(2(\omega-\omega'), \vec{r}) = \frac{(x\frac{\partial\alpha}{\partial q})^2 \left[x^2\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2} + 4(x\frac{\partial\alpha}{\partial q}) \frac{\beta x^3}{\hbar\Omega}\right]}{60\frac{\beta^2 x^6}{\hbar\Omega} - 12\gamma x^4} G(\omega-\omega')\, E^2(\omega, \vec{r}) E^{*2}(\omega', \vec{r})$$

$$= \frac{\chi^{(5)}}{N} E^2(\omega, \vec{r})\, E^{*2}(\omega', \vec{r}) \tag{2.31}$$

L'éq.(2.31) sépare clairement les deux contributions électrique et mécanique et montre , qu'en général , étant donné que β dans (2.28) est négatif , elles ont les signes opposés . $\chi^{(5)}/N = \kappa^{(5)}$ de l'éq.(2.31) peut être évalué à la résonance et aux basses pressions où la largeur de raie tend vers la largeur Doppler.

Dans un gaz , la largeur de la raie Raman est déterminée par l'influence de deux paramètres : l'effet Doppler qui limite la largeur de raie à basse pression et l'effet des collisions qui se manifeste lorsque la pression augmente et qui est alors la principale cause d'élargissement de la raie . L'excellente description de la largeur de la raie Raman de l'hydrogène peut être trouvée dans la Thèse de G. Bret[209] . Notons simplement ici la valeur de la largeur Doppler pour l'hydrogène à la température ordinaire , pour l'onde Raman vers l'avant[210] : $\Delta\omega_D = 3 \times 10^{-2}$ cm^{-1}.

Pour évaluer $\kappa^{(5)}_{rés.}$, notons qu'au centre de la raie l'intégrale G $(\omega-\omega')$ est imaginaire

$$G(\omega-\omega') \rightarrow -i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\omega_{10})\ \Gamma_{10}\ d\omega_{10}}{((\omega-\omega') - \omega_{10})^2 + \Gamma_{10}^2} = I$$

Dans les conditions où $\Gamma_{10} << |g\ (\omega_{10})|$,

$$|I| = \Pi g\ (\omega_{10})$$

Etant donné que

$$g\ (\omega) = (2\Pi\sigma^2)^{-1/2} \exp - \frac{(\omega - \omega_o)^2}{2\sigma^2}$$

et

$$\frac{(\Delta\omega_D/2)^2}{2\sigma^2} = \ell n 2$$

d'où

$$g(\omega_0) = \sqrt{\frac{4\ell n 2}{\pi}} \times \frac{1}{\Delta\omega_D}$$

et au centre $I = \frac{2\sqrt{\pi \ell n 2}}{\Delta\omega_D} = \frac{2.95}{\Delta\omega_D}$

L'expression pour $\chi^{(5)}/N = \kappa^{(5)}$ à la résonance devient alors plus simple

$$i\kappa^{(5)} = \sqrt{2}\, \frac{\alpha_{01}^2\, \alpha_{02}}{\hbar^2(2\omega_{10} - \omega_{20})}\, \frac{2.95}{\Delta\omega_D} \qquad (2.32)$$

De même, la diffusion cohérente anti-stokes à la fréquence $\omega + \omega_{10}$ est décrite par $\chi^{(3)}/N = \kappa^{(3)}$ et à la résonance (voir éq.(2.16)).

$$i\kappa^{(3)} = \frac{\alpha_{01}^2}{\hbar}\, \frac{2.95}{\Delta\omega_D} \qquad (2.33)$$

Nous allons évaluer numériquement (2.32) et (2.33) ainsi que les contributions mécanique et électrique du (2.32) dans la partie ultérieure de ce chapitre.

2. EXPERIENCE

a. Montage expérimental pour la mise en évidence de la diffusion anharmonique

L'étude expérimentale de l'effet de la diffusion anharmonique présente des difficultés . Comme il a été souligné auparavant la diffusion associée avec la modulation de la polarisabilité à la fréquence $\omega + 2(\omega-\omega')$ est masquée par la double diffusion à la même fréquence . Néanmoins, la différence des variations des deux diffusions en fonction de la densité et la longueur d'interaction nous a permis de distinguer entre les deux effets dans l'hydrogène normal à basse pression .

Le schéma du montage expérimental est présenté sur la figure 201.

La fréquence ω (14400 cm^{-1}) est fournie par un laser commercial TRG fonctionnant avec un barreau de rubis et déclenché par un prisme tournant . L'impulsion , d'une puissance approximative de 40 MW et d'une durée d'environ 20 ns , comporte un à deux modes longitudinaux. La longueur pompée du barreau est d'environ 6 cm et son diamètre de 1 cm . La reproductibilité de fonctionnement de ce laser est bonne . La direction de polarisation de cette source est déterminée par l'orientation du barreau dans la cavité laser et est verticale par rapport à la direction de propagation de la lumière . La largeur de raie laser est $\Delta\omega = 0{,}012\ cm^{-1}$.

La fréquence ω'(10245 cm^{-1}) est obtenue par la diffusion Raman stimulée dans l'hydrogène[211] qui se produit en focalisant le faisceau du laser à rubis dans la cuve Raman . Nous avons vérifié que , pour une polarisation du rayonnement laser rectiligne , la polarisation du rayonnement Raman stimulé est ,elle aussi, rectiligne et parallèle à celle du laser.

La cuve Raman est une cuve en acier inoxydable comportant des fenêtres en verre de 13 mm d'épaisseur . Elle supporte des pressions élevées allant jusqu'à 100 bars . Les pressions utilisées dans notre expérience étaient de l'ordre de 50 bars.

Les cuves d'excitation cohérente (nous en avons utilisées deux de longueurs différentes) sont des cuves en verre avec des fenêtres en quartz . Elles sont très étanches car on arrive à y établir le vide de l'ordre 10^{-4} - 10^{-5} torr . Les pressions de remplissage de ces cuves ne dépassent pas , en général , 1 bar.

MONTAGE EXPERIMENTAL

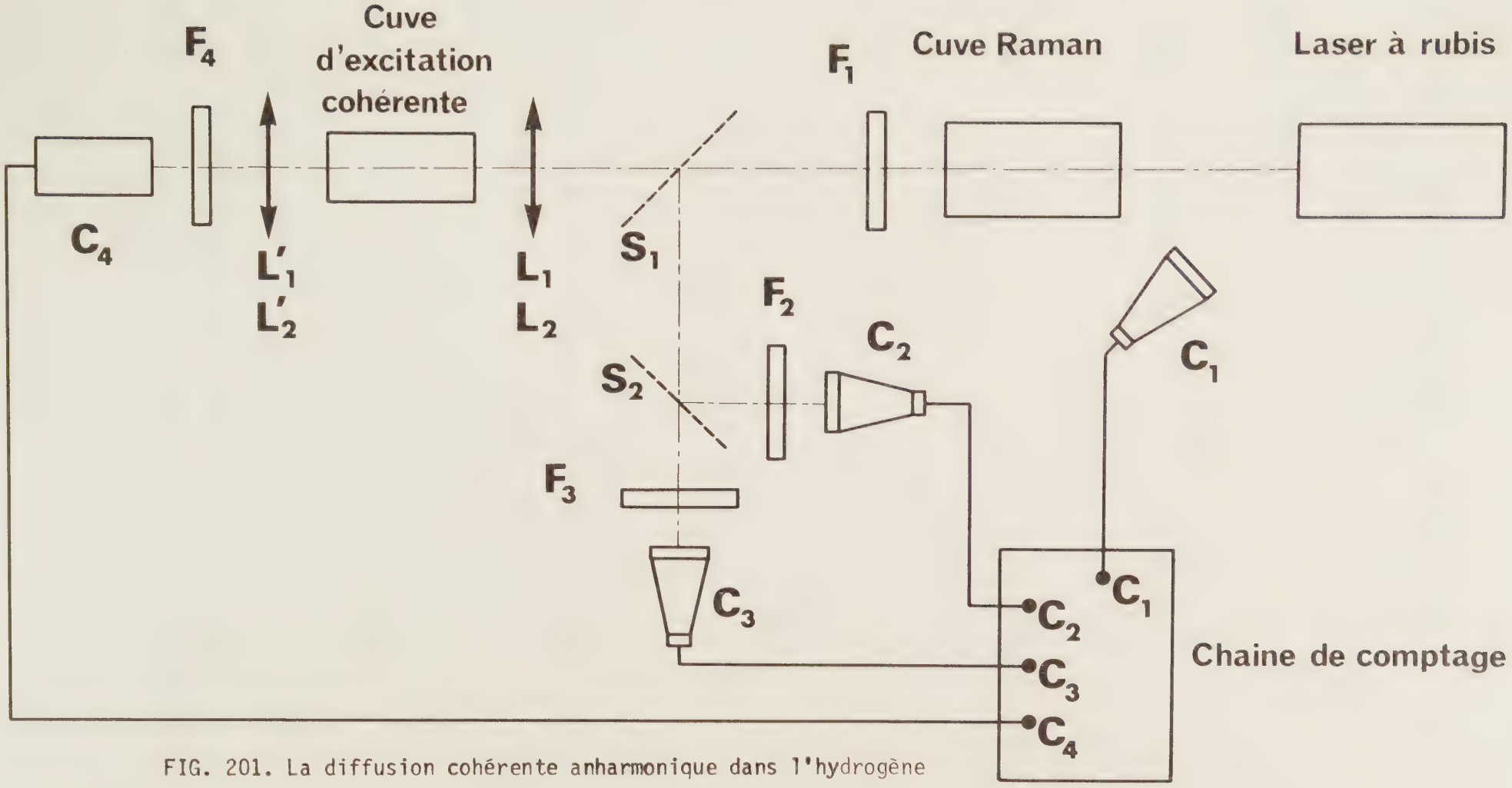


FIG. 201. La diffusion cohérente anharmonique dans l'hydrogène

La diffusion anti-stokes à la fréquence $3\omega - 2\omega' = \omega + 2\omega_{10}$ a été filtrée avec le système des filtres F_4 et détectée avec un photomultiplicateur "Radiotechnique" type 56 AVP (photocathode S 11 - 14 étages) . Les fréquences ω et ω' ont été détectées avec des photocellules (photocathode S1) à réponse rapide C_2 et C_3 . Ces trois signaux ainsi que le signal de déclenchement et de synchronisation C_1 ont été transmis vers une chaîne de comptage[212] . L'utilisation de la chaîne de comptage est justifiée par le fait qu'aux très basses pressions les signaux sont très faibles et par conséquent difficiles à détecter . Les résultats en termes de nombre de photoélectrons étaient enregistrés sur une imprimante.

Le filtrage de la fréquence $\omega + 2\omega_{10}$ a été un des points cruciaux de l'expérience . En fait , il fallait non seulement supprimer le mieux possible les fréquences $\omega + 2\ \omega_{10}$ provenant de la cuve Raman (le système F_1 (verres rouges Schott) transmettait 10^{-16} à ces deux fréquences) en laissant passer ω et ω' , mais aussi obtenir un très bon taux de discrimination entre $\omega + \omega_{10}$ et $\omega + 2\ \omega_{10}$ après la cuve d'excitation cohérente (F_4) . Ces deux fréquences dans H_2 sont respectivement à environ 5390 Å et 4403 Å et il est difficile d'éliminer la première , surtout si l'on souhaite un bon taux de transmission pour 4403 Å . Un taux de discrimination de l'ordre de 10^{12} a été obtenu en ajoutant à l'ensemble des filtres interférentiels "Balzers" une solution du bleu céleste (complexe cupritétramine) : $[Cu(NH_3)_4]^{++}$

La polarisation des signaux à $\omega + 2\ \omega_{10}$ a été vérifiée . Elle était la même que la polarisation de laser et de stokes . Un test supplémentaire a été effectué : en plaçant le filtre "Schott" OG-4 devant F_4 les signaux observés auparavant disparaissaient . Ce filtre

absorbe la fréquence $\omega + 2\omega_{10}$ et transmet $\omega + \omega_{10}$. Cela a bien prouvé que les signaux enregistrés étaient à la fréquence $\omega + 2\omega_{10}$.

b. Etude du déplacement de la raie Q (1) de H_2

Dans l'hydrogène normal la raie Raman la plus intense est la raie Q (1) . Sa fréquence est de 4155,2 cm^{-1} à la pression atmosphérique et à 20°C [213] . C'est elle qui présente donc le plus fort gain Raman stimulé et c'est celle-ci qui nous fournit la fréquence ω'. La transition Q (1) a déjà été étudiée en Raman spontané [213] ainsi qu'en Raman stimulé [214] . Il a été trouvé que cette raie se déplace en fonction de la température et de la pression, ainsi que sous l'influence d'un autre gaz mélangé à l'hydrogène.

Lallemand et Simova [214] ont trouvé que ce déplacement peut être représenté par une expression de la forme

$$\nu = \nu_o + a\rho + b\rho^2$$

avec $a = \frac{d\nu}{d\rho}$, $b = \frac{d^2\nu}{d\rho^2}$ où ρ est la densité . Le terme b peut être négligé pour des densités inférieures à 80 amagats . Ils ont aussi trouvé que a varie linéairement avec la température . Une variation linéaire est aussi observée en fonction de la concentration d'hydrogène lorsque celui-ci est mélangé à un autre gaz . Le déplacement a_M de la raie Q (1) est alors gouverné par l'équation

$$a_M = c a_{H_2} + (1-c)\, a_{GA}$$

où a_{H_2} est le paramètre correspondant à l'hydrogène pur, a_{GA} représente le coefficient de déplacement dû au gaz ajouté et c est la concentration d'hydrogène . Le coefficient a_{H_2} obtenu par la méthode de

Raman stimulé à la température ambiante vaut [214]

$$a_{H_2} = - 0,30 \ \ 10^{-2} \ cm^{-1} / \ amagat$$

et peut être comparé à la valeur de May et coll. [213]

$$a_{H_2} = - 0,13 \ \ 10^{-2} \ cm^{-1} / \ amagat$$

obtenue en émission spontanée.

On voit donc que la pression a pour effet de décaler la raie de vibration vers les basses fréquences . Ceci aurait des conséquences importantes pour notre expérience parce que l'intensité de la lumière diffusée dans la cuve d'excitation cohérente diminue très rapidement en dehors de la résonance (la fréquence $\omega_{10} = \omega - \omega'$ n'est pas la même dans la cuve Raman à haute pression et dans la cuve d'excitation cohérente à basse pression). Le mélange d'un autre gaz peut modifier ce décalage car pour certains gaz le coefficient a_{GA} est négatif et pour d'autres positif . Pour un mélange H_2 - He , a_{GA} est positif et vaut , à la température ambiante ,

$$a_{GA}^{He} = + 1,1 \ \ 10^{-2} \ cm^{-1} / \ amagat$$

L'addition d'hélium à l'hydrogène permet donc de compenser le décalage de la raie Raman dû à la pression .

Avec les valeurs de a_{H_2} et a_{GA}^{He} données par Lallemand et Simova [214] nous avons calculé qu'il fallait ajouter à 39 bars d'hydrogène 11 bars d'hélium pour corriger le déplacement de la raie Q (1) produite dans la cuve Raman par rapport à toutes les pressions utilisées dans la cuve de l'excitation cohérente (le décalage $\Delta\nu$ = const. pour $P_{H_2} < 1$ bar).

Une expérience nous a permis de confirmer ce calcul . En changeant la concentration de l'hélium dans la cuve Raman (P total = 50 bars restant const.) nous avons mesuré simultanément l'intensité de laser à rubis I_ω à la sortie de la cuve Raman , l'intensité de stokes y

produite $I_{\omega'}$ ainsi que l'intensité de la lumière anti-stokes $I_{\omega+\omega_{10}}$ produite dans la cuve d'excitation cohérente . La fréquence anti-stokes créée dans la cuve Raman était , bien entendu,absorbée par le filtre F_1 . La figure 202 permet de constater que le rapport d'intensité de l'anti-stokes obtenu par l'excitation cohérente ou produit par les intensités laser au carré et stokes de la cuve Raman est maximum quand la différence des fréquences pour la raie Q (1) entre les deux cuves est égale à 0 . Ainsi, nous avons assuré la condition résonante $\omega - \omega' = \omega_{10}$ dans la cuve d'excitation cohérente.

c. Résultats et discussion

Les figures 203 et 204 présentent les résultats d'étude de la diffusion anharmonique dans l'hydrogène .

Le nombre de photoélectrons enregistrés par la chaîne de comptage correspondant aux photons à $\omega + 2\omega_{10}$ est tracé sur l'échelle log-log en fonction de la pression de l'hydrogène dans la cuve d'excitation cohérente . Chaque point correspond à une moyenne de la série d'environ 100 tirs laser . Aux plus basses pressions ,environ 1 photoélectron était détecté par 20 tirs laser et le niveau de bruit , la cuve d'excitation étant vide à $\sim 10^{-4}$ torr , était de l'ordre de 1 photoélectron par 100 tirs laser . Nous avons utilisé , pour des pressions plus élevées , des filtres neutres d'atténuation calibrée , afin de garder , en moyenne , 0,2 photoélectron par tir laser et ainsi d'assurer une réponse linéaire du système de détection .

Deux expériences ont été effectuées : une avec la cuve d'excitation de longueur $\ell_1 = 5$ cm et les lentilles L_1 , L_1' de focale

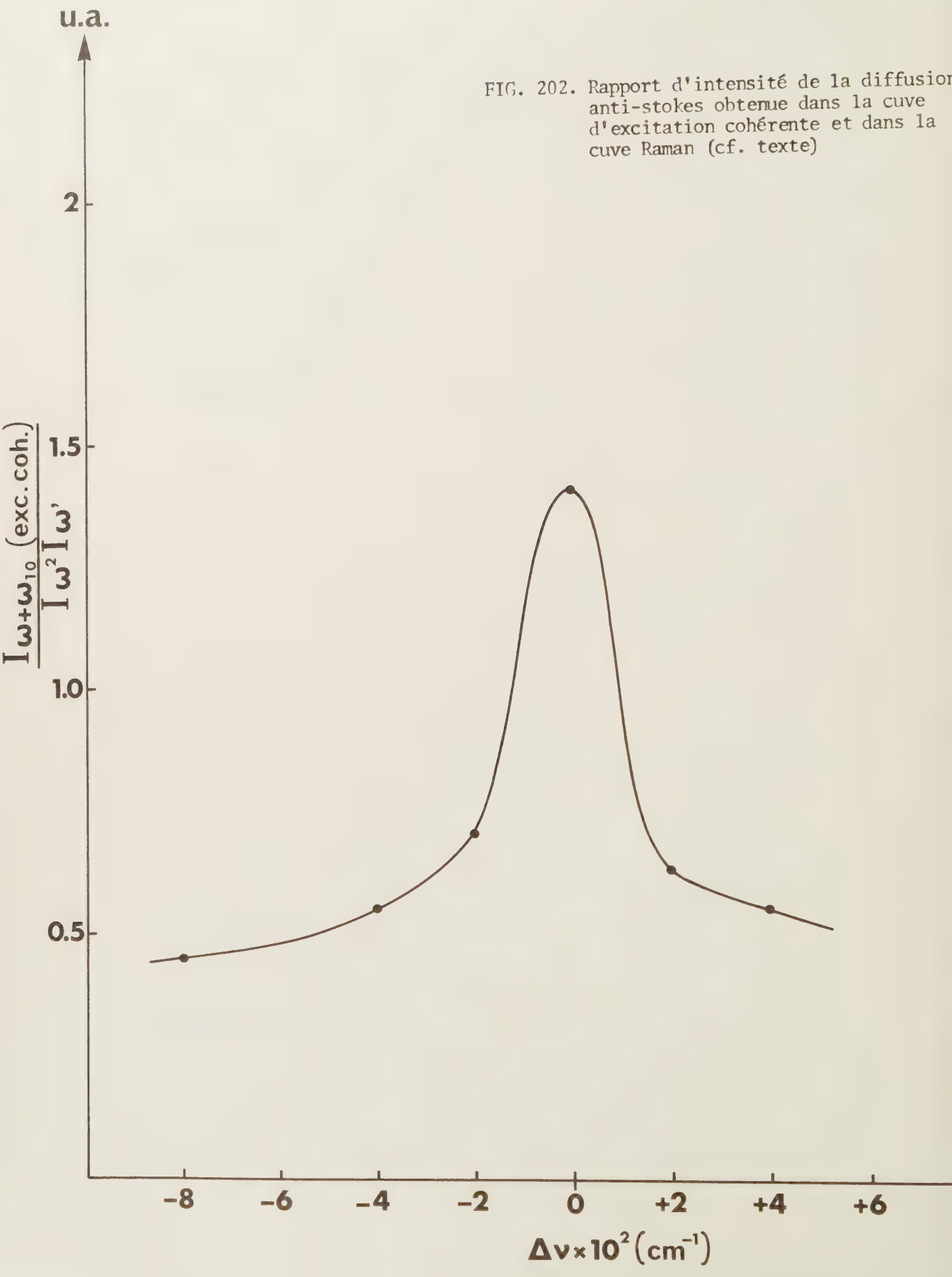


FIG. 202. Rapport d'intensité de la diffusion anti-stokes obtenue dans la cuve d'excitation cohérente et dans la cuve Raman (cf. texte)

f_1 = 5 cm et l'autre , avec ℓ_2 = 10 cm et L_2 , L_2' de focale f_2 = 10 cm .

Les résultats obtenus montrent clairement qu'aux basses pressions la dépendance de l'intensité de la diffusion à $\omega + 2\omega_{10}$ en p^4 (il a été vérifié qu'à partir d'environ 50 torr l'intensité de signal suit strictement cette loi) qui est caractéristique de la double diffusion , est remplacée par la variation en p^2 . Cette variation correspond à la diffusion anharmonique .

La figure 203 montre les résultats pour ℓ_1 = 5 cm , la figure 204 pour ℓ_2 = 10 cm . Comme prévu , pour des longueurs d'interaction plus grandes (la zone focale est proportionnelle à la focale) , la diffusion anharmonique domine la double diffusion aux pressions encore plus basses . Le changement de variation de p^4 en p^2 pour ℓ_1 = 5 cm et f_1 = 5 cm a lieu à approximativement 20 torr ; pour ℓ_2 = 10 cm et f_2 = 10 cm à environ 10 torr .

La ligne continue sur les figures 203 et 204 représente un ajustement par la méthode des moindres carrés[215] de nos résultats expérimentaux par une loi du type $y = ap^2 + bp^3 + cp^4$. Celle-ci peut être réécrite sous la forme suivante :

$$I\left(\omega + 2(\omega-\omega')\right) = Ap^2\left(\left(\frac{p}{p_0}\right)^2 + B\left(\frac{p}{p_0}\right) + 1\right)$$

où p_0 doit indiquer la pression à laquelle il y a un changement de variation de p^4 en p^2 . Un programme exécuté sur l'ordinateur IBM 360/75 a donné , pour ℓ_1 = 5 cm , les coefficients suivants :

$$A = 9.0428 \quad 10^{-2}$$

$$B = 6.6604 \quad 10^{-4}$$

$$p_o = \ 19 \text{ torr}$$

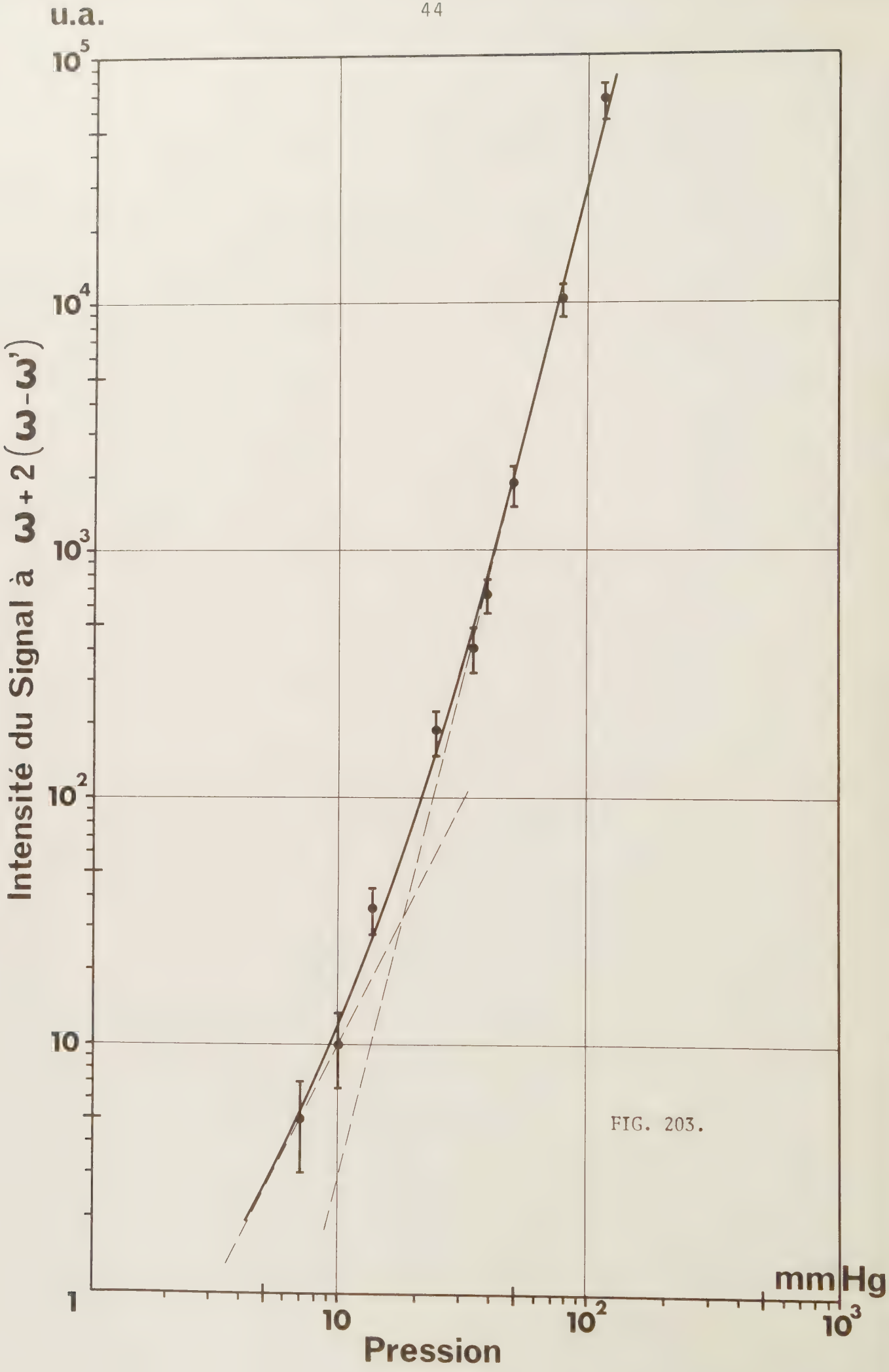

u.a.
10^5
10^4
10^3
10^2
10
1
Intensité du Signal à $\omega+2(\omega-\omega')$
10
10^2
10^3
Pression
mm Hg

FIG. 203.

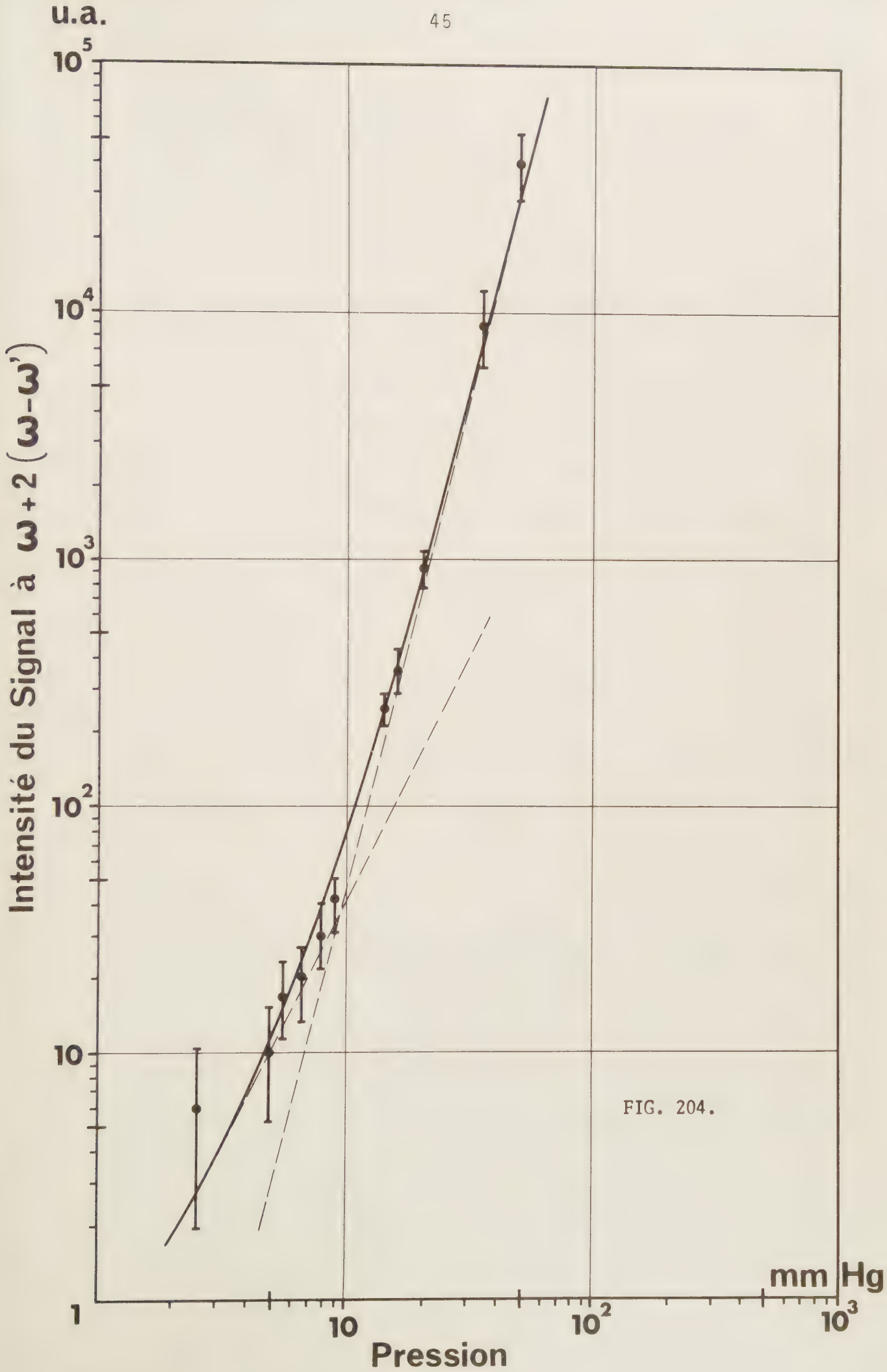

u.a.
10^5
10^4
10^3
10^2
10
1
Intensité du Signal à $\omega + 2(\omega - \omega')$
10
10^2
10^3
Pression
mm Hg

FIG. 204.

Des résultats semblables ont été obtenus pour $\ell_2 = 10$ cm avec $p_o = 9{,}5$ torr . Le fait que le facteur B est très petit montre qu'il n'y a pratiquement pas de contribution du terme en p^3 . Cela n'est pas surprenant dans la mesure où nous savons que dans notre expérience les interactions se produisent entre les faisceaux multimodes et en présence d'aberrations chromatiques . Il serait difficile , dans ce cas-là , d'établir une relation de phases entre les champs E_a et E_d, dues respectivement à la diffusion anharmonique et la double diffusion . Ainsi l'intensité détectée , proportionnelle à l'intégrale sur la surface de la photocathode du photomultiplicateur , n'est plus

$$\int_S |E_a + E_d|^2 \, d\sigma$$

mais plutôt

$$\int_S \{|E_a|^2 + |E_d|^2\} \, d\sigma$$

Dans cette dernière forme , l'absence du terme proportionnel au produit de deux champs explique probablement l'absence du terme en p^3 dans la dépendance du signal à la fréquence $\omega + 2\omega_{10}$ en fonction de la pression.

3. COMPARAISON QUANTITATIVE ENTRE LA THEORIE ET L'EXPERIENCE

Nous avons mesuré le rapport d'intensité du signal de l'excitation cohérente à la fréquence $\omega + \omega_{10}$ (décrit par $\kappa^{(3)}$, éq. (2.33)), à l'intensité du signal à la fréquence $\omega + 2\,\omega_{10}$ (décrit par $\kappa^{(5)}$, éq. (2.32)) .Ce rapport est de l'ordre de 10^7 et nous essayerons de le comparer au rapport théorique . En supposant , en première approximation,

qu'au foyer de la lentille a lieu l'interaction des ondes planes , on peut exprimer ce rapport en utilisant les formules (2.25) et (2.27) par

$$R = \left[\kappa^{(3)} / \kappa^{(5)} EE'\right]^2 \qquad (2.34)$$

Avec les puissances des faisceaux laser et stokes citées auparavant nous pouvons déduire les valeurs des champs : $E \simeq 6 \times 10^4$ esu et $E' \simeq 3 \times 10^4$ esu . Nous estimons ici le diamètre de la zone focale à environ 100 μm . Il faut souligner que les valeurs des champs dans notre expérience sont plus qu'un ordre de grandeur en-dessous de la valeur du seuil de claquage pour H_2 trouvée par Chalmeton{216}.

Nous procédons maintenant à l'estimation numérique de $\kappa^{(3)}$ et $\kappa^{(5)}$ ainsi qu'à la contribution des termes mécanique et électrique à la susceptibilité $\chi^{(5)}/N = \kappa^{(5)}$.

Les résultats numériques de calcul de Ishiguro et coll.{217} donnent pour H_2

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} = 1{,}41 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$$

et

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} = 1{,}86 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Pour calculer α_{ij} de l'éq.(2.30) nous devons connaître seulement β car $\hbar\omega = 4160 \text{ cm}^{-1}$ et $x = (\hbar/2\mu\Omega)^{1/2} = 8{,}98 \times 10^{-10}$ cm . β peut être calculé d'après les données spectroscopiques et selon Teller{218}

$$\beta = - (\alpha_e \omega_e^3 + 6 B_e^2 \omega_e^2) (24 B_e^3 q_e^3)^{-1} \qquad (2.35)$$

où α_e , B_e , ω_e et q_e sont des constantes moléculaires {208} de l'hydrogène . Avec les valeurs de Herzberg{208}

$$\beta = - 3{,}1 \times 10^{29} \text{ cm}^{-4}$$

Ainsi , nous obtenons

$$\alpha_{01} = 1{,}35 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$$

$$\alpha_{02} = -\ 8{,}74 \times 10^{-27} \text{ cm}^3$$

et à la résonance , avec $\Delta\omega_D = 3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$,

$$i\kappa^{(3)} = \frac{\alpha_{01}^2}{\hbar} \frac{2.95}{\Delta\omega_D} = 9.06 \times 10^{-33} \text{ esu} \rightarrow \chi^{(3)} = 2.44 \times 10^{-13} \text{ esu}$$

et

$$i\kappa^{(5)} = \sqrt{2}\, \frac{\alpha_{01}^2\, \alpha_{02}}{\hbar^2 (2\omega_{10} - \omega_{20})\ \Delta\omega_D} \frac{2.95}{} = -\ 2.15 \times 10^{-45} \text{ esu} \rightarrow \chi^{(5)} = -\ 5.81 \times 10^{-26}$$ e

On peut séparer cette dernière expression , $i\kappa^{(5)} = i\kappa^{(5)}_{\text{mécan.}} + i\kappa^{(5)}_{\text{él}}$

le terme mécanique étant égal à

$$i\kappa^{(5)}_{\text{mecan.}} = \frac{4 \left(x \frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)^3 \frac{\beta x^3}{\hbar \Omega}}{60 \frac{\beta^2 x^6}{\hbar\Omega} - 12\gamma x^4} \frac{2.95}{\Delta\omega_D} = -\ 4.75 \times 10^{-45} \text{ esu}$$

et le terme électrique à

$$i\kappa^{(5)}_{\text{él.}} = \frac{\left(x \frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)^2 x^2 \frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}}{60 \frac{\beta^2 x^6}{\hbar\Omega} - 12\gamma x^4} \frac{2.95}{\Delta\omega_D} = +\ 2.60 \times 10^{-45} \text{ esu}$$

En utilisant les valeurs calculées ci-dessus le rapport R (2.34) est égal à $0{,}55 \times 10^7$,en bon accord avec la valeur mesurée 10^7 .

Notons enfin que les valeurs numériques présentées dans ce chapitre rectifient légèrement les valeurs publiées dans notre article dans Physical Review Letters [200].

4. CONCLUSIONS

L'analyse de l'éq.(2.31) permet de constater que , tous les autres termes étant les mêmes , la susceptibilité du cinquième ordre $\chi^{(5)}$ augmente quand l'anharmonicité mécanique diminue . Cette observation est intéressante et vaut d'être soulignée . Dans le cas de diminution de l'anharmonicité mécanique (l'augmentation de l'amplitude de vibration , la fréquence $2\omega_{10}$ devient plus proche de ω_{20}) , il ne reste que la contribution électrique qui augmente avec la décroissance du terme $2\omega_{10} - \omega_{20}$. Cette contribution électrique va devenir très grande au voisinage de la quasirésonance entre $2(\omega-\omega')$ et ω_{20}. On peut donc espérer que pour certaines molécules ayant les coefficients d'anharmonicité mécanique plus petits que H_2 , mais étant bien plus polarisables que l'hydrogène , l'effet de la diffusion anharmonique sera plus facile à observer . Dans ce cas-là , la contribution majeure à cet effet aura comme origine l'anharmonicité électrique et le calcul de l'élément de matrice α_{02} sera simplifié . Pour un oscillateur harmonique on peut montrer facilement que

$$\alpha_{02} = \frac{\sqrt{2}}{2} (\alpha_{11} - \alpha_{00})$$

Ainsi $\kappa^{(5)}$ est proportionnel à la différence de polarisabilité entre le niveau fondamental et le premier niveau vibrationnel .

Bien qu'il existe d'autres méthodes , notre expérience pourrait, en principe , permettre la détermination de l'anharmonicité électrique $\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2}$ et , par conséquent , de $(\alpha_{11} - \alpha_{00})$. Les anharmonicités mécaniques sont aujourd'hui connues avec une grande précision grâce à la spectroscopie et $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$ peut être déduit des mesures d'intensité des raies Raman {219}

Cependant , dans sa forme présentée ici ,l'expérience se prête mal aux études quantitatives . L'évaluation exacte de $\kappa^{(5)}$ serait néanmoins possible avec le laser monomode transversalement et tout le système optique corrigé pour des aberrations chromatiques .

Il faut noter que la méthode n'est pas limitée à l'hydrogène ou aux molécules ayant une section efficace Raman élevée . On peut la généraliser en utilisant les lasers à colorant pompés par un laser à rubis . Toute la gamme des fréquences ω' serait donc fournie par le laser à colorant . Cette méthode d'excitation cohérente[220] est décrite et discutée dans un autre chapitre de ce travail .

La méthode n'est pas non plus limitée aux molécules diatomiques. Dans des molécules polyatomiques les interactions entre les différents modes vibrationnels pourraient être analysés en étudiant les anharmonicités mécaniques et électriques .

Soulignons enfin que notre expérience présente la première observation directe du mouvement anharmonique d'un oscillateur moléculaire .

REFERENCES DU CHAPITRE II

{200} J. LUKASIK and J. DUCUING , Phys. Rev. Lett., 28 , 1155 (1972).

{201} E. GARMIRE , E. PANDARESE and C.H. TOWNES , Phys. Rev. Lett. , 11 , 160 (1963).

{202} N. BLOEMBERGEN and Y.R. SHEN , Phys. Rev. Lett., 12 ,504 (1964).

{203} R.Y. CHIAO , E. GARMIRE and C.H. TOWNES , Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Course XXXI , 1963 ; éd. Academic Press , 1964.

{204} J. DUCUING , Quantum Optics , Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi" , Course XLII , 1967 ; ed. by R.J. GLAUBER , Academic Press , 1970.

{205} J.A. ARMSTRONG , N. BLOEMBERGEN , J. DUCUING and P.S. PERSHAN , Phys. Rev. , 127 , 1918 (1962)

{206} R.C. TOLMAN , Principles of Statistical Mechanics , Oxford University Press , New York , 1938.

A. ABRAGAM , The Principles of Nuclear Magnetism , Oxford University Press , New York , 1961.

{207} N. BLOEMBERGEN , Nonlinear Optics , W.A. BENJAMIN , New York , 1965.

{208} G. HERZBERG , Spectra of Diatomic Molecules , D. Van Nostrand Co. Inc., 1950.

{209} G. BRET , Thèse , Université de Paris , 1967.

{210} P. LALLEMAND , P. SIMOVA , G. BRET , Phys. Rev. Lett., 17 , 1239 (1966).

{211} R.W. MINCK , R. TERHUNE and W.G. RADO , Appl. Phys. Lett., 3 , 181 (1963).

{212} F. PRADERE , Thèse , Université de Paris-Sud , 1973.

{213} A.D. MAY , G. VARGHESE , J.C. STRYLAND and H.L. WELSH , Can. Jour. of Physics , 42 , 1058 (1964).

{214} P. LALLEMAND and P. SIMOVA , Jour. of Mol. Spectr. , 26 , 262 (1968).

{215} A. ANGOT , Compléments de Mathématiques , éd. de la Revue d'Optique , Paris , 1961.

{216} V. CHALMETON , Thèse , Université de Paris, 1969.

{217} E. ISHIGURO , T. ARAI , M. MIZUSHIMA and M. KOTANI , Proc. Phys. Soc. , London , Sect. A 65 , 178 (1952).

{218} E. TELLER , Hand. und Jahrbuch d. chem. Phys., 9 , II , 43 (1934).

{219} W.F. MURPHY , W. HOLZER and H.J. BERNSTEIN , Appl. Spectr., 23 , 211 (1969).

{220} R. FREY , J. LUKASIK and J. DUCUING , Chem. Phys. Lett., 14, 514 (1972).

CHAPITRE III

CHAPITRE III

ETUDES DES TRANSFERTS D'ENERGIE VIBRATIONNELLE PAR LES METHODES DE L'OPTIQUE NON-LINEAIRE

1. GENERALITES SUR LA RELAXATION VIBRATIONNELLE DES MOLECULES DIATOMIQUES

Depuis quelques années l'utilisation des techniques lasers a permis d'obtenir un grand nombre de résultats nouveaux dans l'étude des transferts d'énergie vibrationnelle dans les gaz[301] . L'avantage des techniques lasers par rapport aux méthodes classiques est énorme car les tubes à chocs ou l'absorption des ultrasons par exemple , ne permettent pas ce genre d'étude à la température ordinaire dans beaucoup de cas . Les techniques lasers sont sélectives au point de vue de l'excitation des différents niveaux de vibration et peuvent , par conséquent , fournir des renseignements précis sur l'évolution du transfert d'énergie entre ces niveaux .

Dans la plupart des cas , l'excitation moléculaire est obtenue par absorption à un photon d'un rayonnement infra-rouge délivré par des lasers moléculaires . Ceci exclut l'étude des molécules diatomiques homonucléaires et limite l'application de la méthode aux molécules dont une transition coïncide avec une raie laser .

En 1966 , J. Ducuing et F. De Martini[302 , 203] ont montré qu'il était possible d'exciter fortement par effet Raman stimulé le niveau vibrationnel v = 1 de la molécule d'hydrogène en phase gazeuse et d'observer ensuite l'évolution de la population de ce niveau en mesurant l'intensité de la diffusion Raman anti-stokes d'un faisceau sonde . Ceci a permis une étude détaillée de la relaxation vibrationnelle dans l'hydrogène à la température ambiante et en particulier la mesure du temps de relaxation correspondant[307] .

a) Mécanisme de relaxation vibrationnelle des molécules diatomiques

Pour la plupart des molécules diatomiques à la température ordinaire et dans l'état d'équilibre thermique , les populations des niveaux excités sont très petites . Par exemple , pour l'oxygène à 300°K , environ 99,9% des molécules sont dans l'état v = 0 , environ 0,1% dans v = 1 et seulement 0,0001% dans v = 2 . Pour l'hydrogène le rapport des populations du niveau v = 1 à v = 0 est environ 10^{-9} à 300° K . On peut donc , en première approximation , étudier la relaxation vibrationnelle en utilisant le modèle à deux niveaux :

$$\frac{\qquad v = 1 \qquad}{\qquad v = 0 \qquad} \qquad E_1 - E_o = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_o = \hbar\omega_v$$

Le nombre total des molécules par unité de volume est égal à N avec $N_o + N_1 = N$. Supposons qu'une perturbation modifie la population du niveau v = 1 . Le taux de changement de population du niveau v = 1 est

$$-\frac{d N_1}{dt} = K_{10} N_1 - K_{01} N_0 \qquad (3.01)$$

où $K_{10} N_1$ et $K_{01} N_0$ marquent les taux du transfert des molécules respectivement , du niveau v = 1 vers v = 0 et de v = 0 vers v = 1 . A l'équilibre ,

$$-\frac{d N_1}{dt} = 0$$

et $K_{10} N_1^{éq.} = K_{01} N_0^{éq.}$

Les concentrations $N_0^{éq.}$ et $N_1^{éq.}$ à l'équilibre sont liées par

$$\frac{N_1^{eq.}}{N_0^{éq.}} = \frac{K_{01}}{K_{10}} = \exp(-\hbar\omega_v / k_B T) \qquad (3.02)$$

où k_B est la constante de Boltzmann . On peut éliminer N_o de l'équation (3.01) :

$$-\frac{dN_1}{dt} = K_{10} N_1 - K_{01}(N-N_1) = (K_{10} + K_{01}) N_1 - K_{01}N$$

et montrer que

$$-\frac{dN_1}{dt} = (K_{10} + K_{01}) (N_1 - N_1^{éq.}) \qquad (3.03)$$

En définissant

$$\frac{1}{\tau} = K_{10} + K_{01} = K_{10} (1 + \exp(-\hbar\omega_v/k_B T)) \qquad (3.04)$$

l'équation (3.03) devient

$$-\frac{dN_1}{dt} = \frac{N_1 - N_1^{éq.}}{\tau}$$

si $\hbar\omega_v >> k_B T$, $N_1^{éq.} << N_0^{éq.}$ et $K_{01} << K_{10}$. Dans ce cas-là ,

$$\frac{1}{\tau} = K_{10}$$

et $$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{N_1}{\tau} = -K_{10} N_1 \qquad (3.05)$$

Après l'intégration de (3.05)

$$N_1 (t) = N_1 (0) (1 - e^{-t/\tau}) \qquad (3.06)$$

et l'on peut constater que le processus de désexcitation du niveau v = 1 est exponentiel . Remarquons également qu'à $t = \tau$, $N_1 (\tau) = N_1(0)$ c'est-à-dire qu'il y a retour à la situation qui existait au début de la perturbation . τ est donc un temps caractéristique qui détermine l'évolution de l'énergie de vibration .

La désexcitation d'un niveau vibrationnel excité dans un volume focal de diamètre d a lieu sous l'influence des collisions moléculaires . Pendant ces collisions inélastiques , l'énergie de vibration est transférée aux degrés de liberté de translation et le retour à la distribution correspondant à l'équilibre thermique est ainsi assuré . A l'accroissement de l'énergie de translation de $\hbar\omega_v$ correspond une diminution de densité du gaz (une dilatation du milieu).

Ce réajustement de densité dans le volume focal est rapide et se produit dans un temps de l'ordre d/v où v est la vitesse des ondes acoustiques dans le gaz étudié . Les valeurs typiques de d/v pour des gaz sont $d/v \lesssim 10^{-6}$ s.

L'énergie de translation tend à diffuser en dehors du volume excité dans un temps de l'ordre de $\rho c\, d^2/\Omega$ où Ω est la conductibilité thermique , ρ la masse spécifique et c_p la chaleur spécifique à pression constante . Ces temps , que nous appellerons les temps de diffusion thermique $\tau_{\text{diff. th.}}$, pour des volumes typiques d'un mm^3 sont , dans les conditions de nos expériences , longs et de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-1} s.

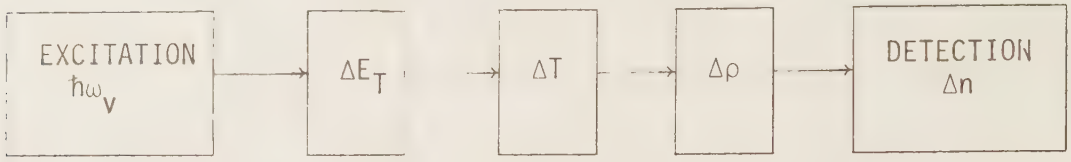
Ces considérations mettent en évidence la condition d'observation expérimentale du temps de relaxation d'un niveau vibrationnel τ :

$$d/v \ll \tau \ll \tau_{\text{diff. th.}} \qquad (3.06)$$

Nous verrons plus tard que la condition (3.06) est bien remplie dans nos expériences et que la zone excitée est suffisamment grande pour que les molécules en vibration n'y échappent pas par la diffusion pendant la durée τ .

Du fait de l'augmentation de température et du changement de densité du gaz , l'indice de réfraction est modifié . La variation de l'indice de réfraction peut être détectée par des méthodes

optiques qui seront discutées dans le Chapitre III.2.b . Voici le schéma des différentes étapes du processus d'excitation et de désexcitation vibrationnelle étudiées dans notre travail :



Considérons la dernière étape de notre processus : la variation d'indice associée avec les phénomènes de relaxation{309} . Pendant l'excitation de v = 0 à v = 1 une molécule a accumulé l'énergie $\hbar\omega_v$. En se désexcitant vers v = 0 elle cède au milieu la même énergie $\hbar\omega_v$. En supposant que l'élévation de température de l'unité de volume sous l'effet de cet apport d'énergie se fasse à pression constante , on peut écrire

$$\Delta T = \hbar\omega_v / \rho c_p$$

où ρ est toujours la masse spécifique et c_p la chaleur spécifique à pression constante . Afin d'évaluer la variation d'indice due à l'échauffement à pression constante $\Delta n/\Delta T$ (nous avons déjà montré que le temps d'expansion de volume est court par rapport à τ) , il faut calculer $(\partial n/\partial T)_p$.

L'équation du gaz parfait relie la température et la pression au nombre de molécules N :

$$N\ (p\ ,\ T) = N\ (p_o\ ,\ T_o)\ \frac{T_o}{T}\ \frac{p}{p_o} \qquad (3.07)$$

tandis que la loi de Gladstone-Dale définit la dépendance entre l'indice de réfraction d'un gaz et sa densité :

$$n - 1 = b\rho \qquad (3.08)$$

où b est une constante de réfractivité spécifique .ρ étant proportionnel à N , on peut écrire de (3.07) et (3.08)

$$n(p, T) = 1 + (n(T_0, p_0) - 1) \frac{T_0}{T} \frac{p}{p_0}$$

d'où

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_p = - (n(T_0, p_0) - 1) \frac{T_0}{T^2} \frac{p}{p_0} \qquad (3.09)$$

Il faut , maintenant , évaluer la variation dans le temps de l'indice de réfraction dans un point . Ecrivons

$$\hbar\omega_v dN_1 = \rho c_p \, dT \qquad (3.10)$$

Avec

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dn} \frac{dn}{dt}$$

on voit que

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\hbar\omega_v}{\rho c_p} \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_p \frac{dN_1}{dt} \qquad (3.11)$$

Si, à l'instant initial , $N_1(0)$ est le nombre de molécules excitées par l'effet Raman ou par l'excitation cohérente , la valeur maximum de la modification d'indice (il s'agit de sa diminution) sera ,après relaxation ,

$$\Delta n_{max.} = \frac{\hbar\omega_v}{\rho c_p} \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right) N_1(0) \qquad (3.12)$$

L'instant initial est défini comme l'instant de cessation de l'excitation moléculaire .

Le battement de deux ondes : laser à rubis ($P_\omega \tilde{\sim}$ 20 MW) et laser à colorant ($P_{\omega'} \tilde{\sim}$ 2 MW) permet d'exciter dans un volume de 1-2 mm^3 des substances qui présentent des variations Δn de l'ordre de quelques 10^{-4} . Ces variations sont , en fait , très grandes et très facilement mesurables par diverses méthodes (cf. III.2.b).

L'éq.(3.11) intégrée dans le temps et comportant le facteur de distribution spatiale de la chaleur D (r) s'écrit

$$n(r,t) = D(r) \frac{\hbar\omega_v}{\rho c_p} \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_p N_1(0)(1-e^{-t/\tau}) = \Delta n_{max} D(r)(1-e^{-t/\tau}) \quad (3.13)$$

en supposant que le temps de relaxation τ reste constant pendant la désexcitation . Etant donné que la densité des molécules excitées reste faible devant N , cette hypothèse paraît plausible . Quant au facteur D (r) , il n'est pas facile à déterminer . Pour l'étude de la diffusion thermique on choisit d'habitude une distribution spatiale idéale , de forme gaussienne . En fait , D (r) dépend de facteurs géométriques du système expérimental (les lentilles de focalisation , leur position et leur réglage) et surtout , de la divergence des faisceaux utilisés pendant le processus d'excitation .

b) Définitions des différents paramètres

Les mesures expérimentales du transfert d'énergie vibrationnelle sont d'habitude présentées en termes de temps de relaxation vibrationnelle τ . τ est défini comme une constante qui caractérise le retour dans l'état d'équilibre d'un mode de vibration après une perturbation .

Nous présenterons nos résultats ainsi que leur discussion en termes de $p\tau$ (p est la pression) , $k = 1/N\tau$, qui indique le taux de transfert ou bien , quelquefois ,$\bar{\sigma}$, qui est la section efficace moyenne de la transition . Voici comment ces différents paramètres dépendent de la température et quelles sont les relations entre eux:

1 atmosphère standard = $1{,}013 \times 10^{6}$ dynes/cm^2 et

$$P = N k_B T \qquad [\text{dynes/cm}^2]$$

où T est en °K et $k_B = 1{,}380 \times 10^{-16}$ erg deg^{-1}

Avec $\tau = 1/Nk$, nous avons

$$P\tau = 1{,}013 \times 10^{6} \quad p\tau = k_B T/k$$

d'où

$$k = 1{,}362 \times 10^{-22} T/p\tau \qquad [\text{s}^{-1}\ \text{cm}^3]$$

ou bien avec $p\tau = \rho\tau T/T_o$ et $T_o = 273°K$ (ρ étant la densité).

$$k = 3{,}72 \times 10^{-20} (\rho\tau)^{-1} \qquad [\text{s}^{-1}\ \text{cm}^3]$$

La section efficace moyenne $\bar{\sigma}$ est liée au taux de désexcitation k par la relation

$$k = \bar{\sigma}\ \bar{v}$$

où $\bar{v} = [8\ k_B\ T/\pi m\ ]^{1/2}$ est la vitesse moyenne à la température T .

En introduisant le paramètre de la masse moléculaire réduite du système M

$$M = \frac{m_1\ m_2}{m_1+m_2}$$

(par exemple M = 1 pour H_2 - H_2 et M = 2 pour D_2 - D_2) , on a

$$\bar{\sigma} = 9{,}36 \quad 10^{-27} \sqrt{MT}\ (p\tau)^{-1} \qquad [\ \text{cm}^2]$$

où T est en [°K] et $p\tau$ en [atm.s] .

La section efficace de collision σ_{10} va être discutée ultérieurement . Disons ici qu'elle est liée à la section efficace moyenne par l'expression

$$\bar{\sigma}_{10}(T) = (k_B T)^{-2} \int_0^{\infty} \sigma_{10}(E) \exp(-E/k_B T)\ E dE$$

2. METHODE EXPERIMENTALE

a) Excitation

Nous avons brièvement discuté , dans le Chapitre I de cette thèse , l'effet Raman stimulé et l'excitation cohérente . Le gain Raman étant proportionnel à la section efficace Raman , la probabilité pour la transition Raman est faible quand $(d\sigma/d\Omega)_{Raman}$ est petite . Effectivement , le processus Raman stimulé ne peut être observé que dans un nombre très restreint de gaz et sous pression élevée .

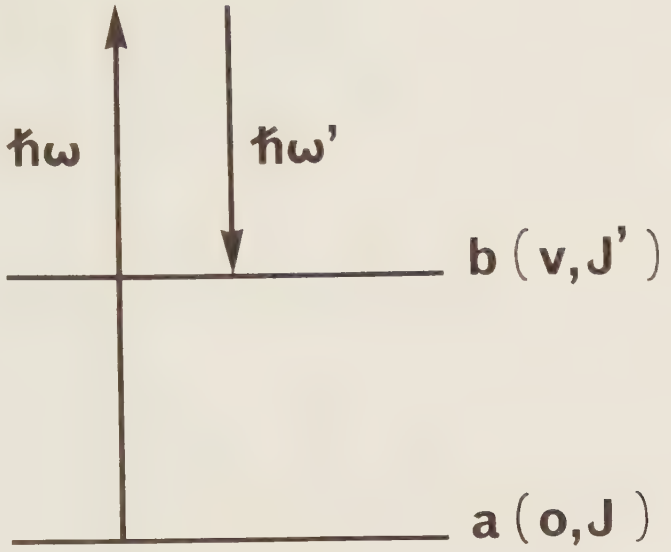
Le processus d'excitation est présenté sur la figure 301 . Rappelons , qu'en termes de données expérimentales , la probabilité pour l'excitation monochromatique est

$$\frac{dp}{dt} = F\,F'\lambda'^2\,\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\upsilon} \qquad (3.14)$$

où F et F' représentent les flux des photons par unité de surface pour les fréquences ω et ω' , $\lambda' = 2\pi c/\omega'$ et $\partial^2\sigma/\partial\Omega\partial\upsilon$ est la section efficace Raman différentielle .

Il est facile d'exciter l'hydrogène par l'effet Raman stimulé (sa section efficace est de l'ordre de 10^{-30} cm^2) . Les données sur $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_R$ {304,305} montrent (tab. 301) que des gaz comme O_2 , N_2 ou D_2 n'appartiennent pas aux cas particulièrement favorables à ce processus. Il était donc désirable d'étendre la méthode aux gaz non directement excités . On peut , pour cela , irradier le gaz à étudier par deux ondes intenses ω et ω' dont les fréquences sont séparées par la fréquence de la vibration moléculaire ω_v . Ces deux ondes peuvent , par exemple , être produites par diffusion Raman stimulée dans la même

Processus d'excitation



$$\frac{dp_{a\to b}}{dt} = F\,F'\,\lambda'^{2}\,\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\,\partial\nu}$$

Dans nos expériences, après l'excitation du niveau (1,J'), l'énergie est très vite redistribuée sur les autres niveaux rotationnels de v=1. Les transferts V→V et R→T sont, en effet, beaucoup plus rapides que la désexcitation V→R,T. Nous observons globalement la relaxation de v=1.

FIG. 301.

substance ou bien dans des substances différentes [308] en utilisant le même faisceau laser .

Nous avons entrepris de rendre cette méthode d'excitation encore plus générale en stimulant la vibration moléculaire par le battement Raman d'un laser à colorant de fréquence variable ω' avec son laser de pompe ω [306] . Les avantages d'une telle méthode sont considérables . En changeant le colorant on peut , en principe , exciter tous les niveaux de vibration-rotation accessibles par transition Raman et situés entre 100 et 5000 cm^{-1} (voir tableau 301).

TABLEAU 301 Transitions Raman dans les gaz ; Valeurs $(d\sigma/d\Omega)$ d'après la réf. [304]

Gaz	$\Delta\omega$ $[cm^{-1}]$		$(d\sigma/d\Omega)$ Raman spont. $[cm^2/sr]$
Cl_2	556		
SF_6	775	ν_1	
SO_2	1151	ν_1	$2,42 \quad 10^{-30}$
N_2O	1285	ν_1	$1,19 \quad 10^{-30}$
C_2H_4	1342	ν_3	
CO_2	1388	ν_1	$0,66 \quad 10^{-30}$
O_2	1555		$0,53 \quad 10^{-30}$
NO	1877		$0,26 \quad 10^{-30}$
CO	2145		$0,53 \quad 10^{-30}$
N_2	2331		$0,44 \quad 10^{-30}$
HBr	2558		
HCl	2886		
CH_4	2914	ν_3	$3,52 \quad 10^{-30}$
C_3H_6	2924	ν_4	
D_2	2991		
NH_3	3339	ν_1	
HD	3630		
H_2	4160		$0,97 \quad 10^{-30}$

L'application aux molécules non symétriques est particulièrement intéressante , leurs modes de vibration présentant une activité Raman . Les sources infra-rouges intenses et accordables (diffusion Raman stimulée sur les niveaux de spin-flip) par contre, sont d'une réalisation difficile et couvrent une gamme de longueur d'onde assez étroite (quelques 100 cm^{-1} autour de 1000 et 2000 cm^{-1}).

Il faut souligner que la méthode n'est pas limitée aux gaz mais peut être utilisée également pour l'excitation des transitions Raman dans des liquides et solides . La largeur des raies Raman dans les gaz est de l'ordre de 0,5 - 0,05 cm^{-1} à la température ordinaire et pour des pressions entre 1 et quelques dizaines d'atmosphères . Dans les liquides et dans les solides elles sont de l'ordre de 5 - 10 cm^{-1} . Par conséquent , l'accord à la résonance est , en général , plus difficile à obtenir dans les gaz car il faut disposer d'un laser à colorant dont la largeur de raie est suffisamment fine . Cette méthode d'excitation moléculaire , dite "d'excitation Raman accordable" , a été appliquée avec succès à l'excitation du premier niveau vibrationnel v = 1 des gaz tels que O_2 (1555 cm^{-1}) , N_2 (2331 cm^{-1}), HCl (2886 cm^{-1}) , D_2 (2991 cm^{-1}) et HD (3630 cm^{-1}) . Elle correspond dans son principe , à la méthode d'excitation cohérente discutée dans le chapitre I de ce travail .

b) Détection de la variation d'indice de réfraction

La méthode strioscopique[310,311,312] utilisée pour la détection de la variation d'indice de réfraction dans nos expériences est une variante de la méthode Schlieren . Nous assimilons la perturbation

provoquant Δn à un objet de phase qui peut diffracter la lumière sonde , en l'occurence , le laser à gaz He-Ne . Il faut souligner ici , que l'objet de phase est défini comme l'objet qui change la phase mais pas l'amplitude de l'onde incidente . Il possède une épaisseur optique non uniforme mais il n'absorbe pas la lumière incidente . Si un objet de phase reçoit une onde plane , l'onde transmise (ou réfléchie) n'est pas plane et présente des accidents locaux dus aux différences de phase introduites par l'objet .

La strioscopie (figure 302) consiste à introduire sur le trajet lumineux un petit écran opaque qui arrête la majeure partie de l'énergie de l'onde incidente . Les ondes diffractées par les variations du chemin optique de l'objet ne sont pas arrêtées par l'écran(dans le plan ξ,η) et produisent dans le plan image (x', y') des éclairements locaux proportionnels à $A^2\ \phi^2$. En fait, la perturbation dans le plan (x,y) ou en (x', y') conjugué de (x,y) peut être représentée par un vecteur V de même amplitude A que partout ailleurs dans le plan (x,y) mais dont la phase diffère de ϕ.ϕ est le déphasage produit par l'objet de phase

$$\phi = 2\Pi\delta/\lambda$$

Si l'indice n de l'objet varie seul , l'épaisseur e restant constante, les variations $\Delta\delta$ deviennent

$$\Delta\delta = e\Delta n$$

En supposant ϕ petit , on peut décomposer le vecteur V en un vecteur A et un vecteur perpendiculaire d'amplitude $A\phi$. Ceci signifie que la vibration en (x,y) peut être considérée comme la somme de la vibration A qui existerait en l'absence de défaut de phase , et d'une vibration $A\phi$ en quadrature avec la précédente et d'amplitude proportionnelle au défaut de phase (figure 303).

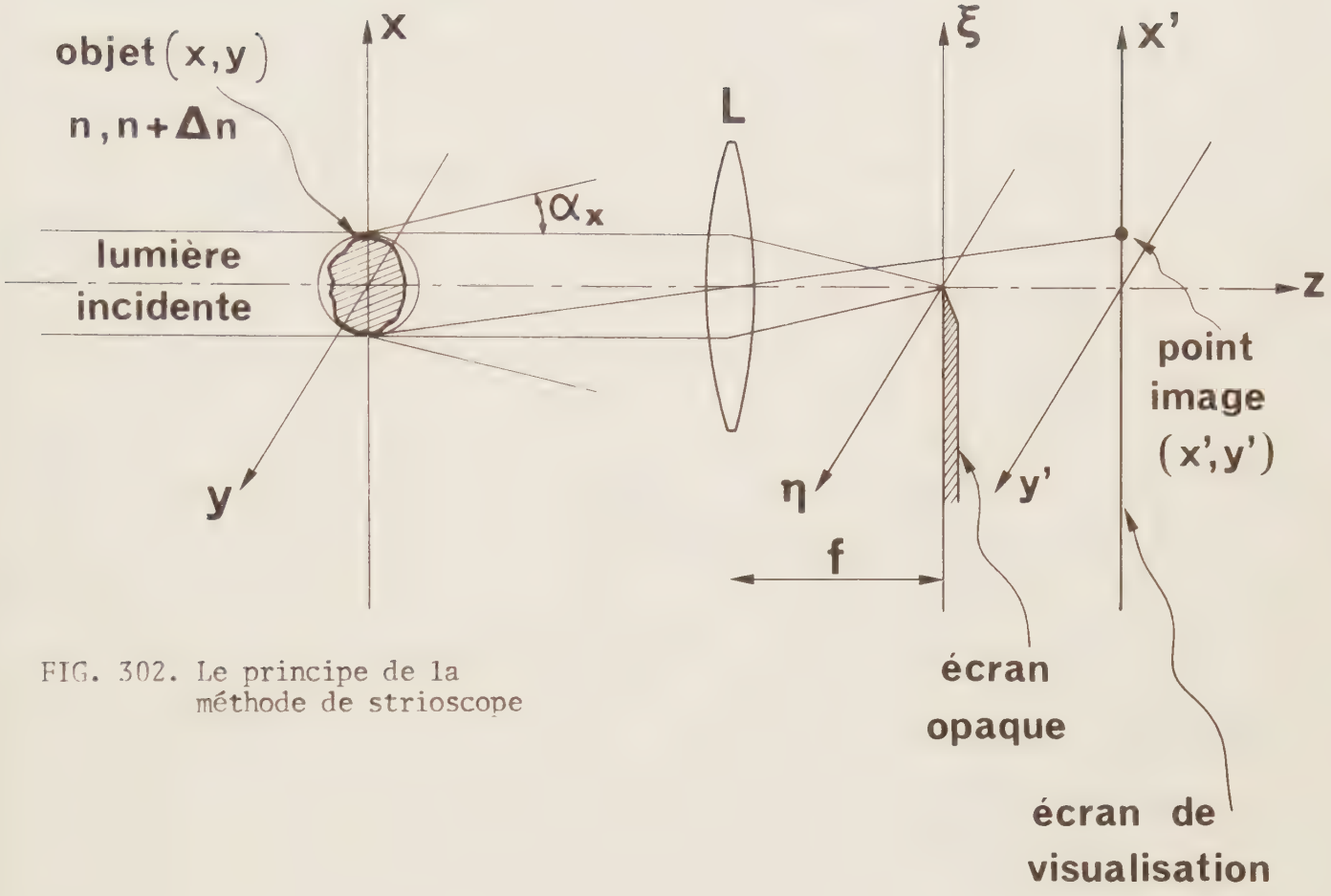


FIG. 302. Le principe de la méthode de strioscope

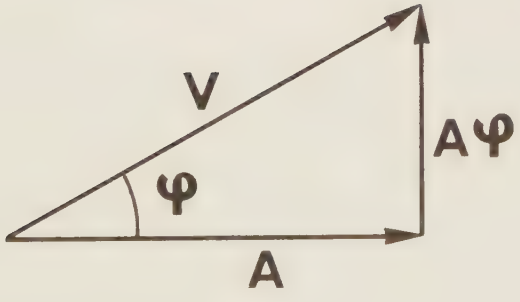


FIG. 303

Afin de prouver que l'intensité de la lumière diffractée est effectivement proportionnelle à $A^2\phi^2 \propto A^2 (\Delta n)^2$, il faut calculer l'amplitude lumineuse dans l'image d'un objet introduisant des variations de phase seulement{310} . L'objet P (figure 304) ne présente que des changements d'indice . Il est éclairé par une source de lumière monochromatique cohérente placée à l'infini . P se trouve près d'un objectif O_1 qui donne dans son plan focal une image S' de la source S. Un deuxième objectif O_2 , dans le plan de S', donne en P' une image de l'objet P.

Au point N (x,y) de l'objet , l'amplitude et la phase peuvent être représentées par une fonction complexe f(x,y) :

$$f(x,y) = A\ (x,y)\ \exp\ [i\phi\ (x,y)] \qquad (3.15)$$

Si l'on suppose l'amplitude A (x,y) indépendante de x et y dans le domaine d'intégration (on peut , en effet , considérer que la structure des modes du laser à gaz ne varie pas dans le domaine de l'objet P) , l'éq. (3.15) s'écrira

$$f\ (x,y) = A_0\ \exp\ [i\phi\ (x,y)] \qquad (3.16)$$

Posons $u = \xi / z$ et $v = \eta / z$, ξ et η définissant S' . L'amplitude g(u,v) au point C est donnée par :

$$g(u,\ v) = \int_{D_1} f(x,y)\ \exp\left(-i2\pi(ux+vy)/\lambda\right)dxdy \qquad (3.17)$$

et si les variations de phase sont petites ($\exp i\phi \simeq 1 + i\phi$) , l'éq. (3.17) s'écrit

$$g(u,v) = A_0 \int_{D_1} \exp\left(-i2\pi(ux+vy)/\lambda\right)dxdy + iA_0 \int_{D_1} \phi(x,y)\ \exp\left(-i2\pi(ux+vy)/\lambda\right)dxdy \qquad (3.18)$$

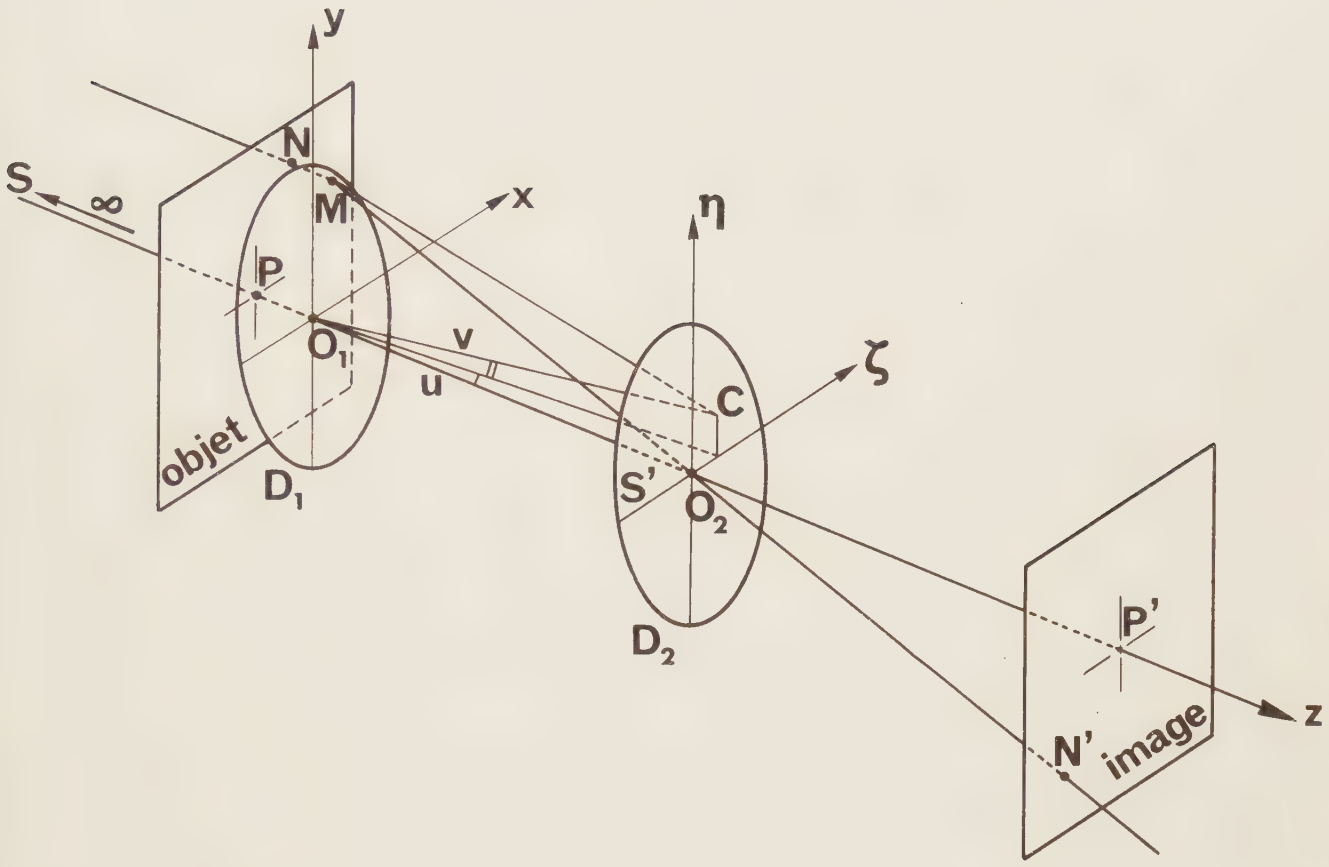


FIG. 304 (cf. texte)

Le premier terme de (3.18) représente la figure de diffraction de l'onde parfaite limitée par le contour D_1 . Le résultat de l'intégration est proportionnel à la fonction de Bessel du 1er ordre [313] :

$$g_1(u, v) = A_0 \int_{D_1} \exp\{-i2\pi(ux + vy) / \lambda\}dxdy =$$

$$= (\pi D_1^2/4)\ (2J_1(W)/W) \qquad (3.19)$$

où $W = \dfrac{\pi D_1 c}{\lambda f}$; $f = O_1S'$ et $c = S'C$

La présence du deuxième terme correspond à la lumière diffractée par les variations de phase dues aux accidents de l'objet . En tenant compte des variations d'indice seulement on peut écrire l'expression pour la phase

$$\phi(s,y) = (2\pi/\lambda) \int_{-\infty}^{\infty} \Delta n(x,y,z,t)dz = (4\pi/\lambda)\Delta n(x,y,t)d \qquad (3.20)$$

où d est le rayon de notre objet (volume excité du gaz) . On se débarrasse de la composante centrale à l'aide d'un écran opaque (figure 302) et ainsi, on peut observer la lumière diffractée seule . L'intensité de cette lumière , carré de l'amplitude (deuxième terme de l'éq.(3.18) s'écrit à l'aide de (3.13) et (3.20)

$$I_{DIF}(t) = I_0\ (1 - e^{-t/\tau})^2 \qquad (3.21)$$

où

$$I_0 = (4\pi/\lambda)^2\ A_0^2 d^2 (\Delta n_{max})^2 \left(\iint_{D_2} D(u,v)dudv \right)^2$$

On voit qu'effectivement , $I_{DIF} \propto (A_0 \Delta n)^2$. Ajoutons ici , que si on

voulait passer de la figure de diffraction g (u,v) à l'image P', on pourrait appliquer la transformation de Fourier {314}.

L'approximation faite dans le calcul (éq. (3.21)) de l'amplitude de l'onde diffractée correspond dans son principe à l'approximation de Born (cf. Appendice I) au 1er ordre {366}. Elle consiste à introduire dans l'équation de Schrödinger

$$(\nabla^2 + k^2)\psi = \frac{2m}{\hbar^2} V(r)\,\psi$$

où V (r) est le potentiel de perturbation , la fonction d'onde incidente ψ_o dans le terme de perturbation à droite et remplacer ψ à gauche par

$$\psi = \psi_o + \psi_s$$

où ψ_s signifie la fonction d'onde diffusée . La solution de cette équation et la discussion de limites de validité de l'approximation de Born peuvent être trouvées dans , par exemple , "Quantum Mechanics" de A.S. Davydov {382} . En particulier , la condition de validité pour un potentiel central est intéressante :

$$m \left| \int_0^\infty V(r)\,(e^{i2kr} - 1)\,dr \right| \ll \hbar^2 k \qquad (3.22)$$

Dans les conditions où kd >> 1 , la contribution du terme exponentiel disparaît et (3.22) devient

$$m\,\tilde{V}\,d^2 \ll k\,\hbar^2\,d \qquad (3.23)$$

où $\tilde{V} = \frac{1}{d} \left| \int_0^\infty V(r)\,d\,r \right|$. Nous pouvons maintenant assimiler le potentiel central provoquant la perturbation à un objet sphérique provoquant le changement de phase dans notre expérience .

Avec l'équation d'onde électromagnétique

$$\Delta E + \frac{\omega^2}{c^2} n^2 E = 0$$

nous obtenons l'équivalence entre les variations de potentiel et les variations d'indice de réfraction

$$\frac{2m\ \Delta V}{\hbar^2} \Longleftrightarrow \frac{2n\ \Delta n}{\lambda^2}$$

La comparaison avec (3.23) nous montre immédiatement dans quelles conditions l'approximation de Born est satisfaite dans nos expériences :

$$\frac{\Delta n d}{\lambda} \ll 1$$

De l'éq.(A1.16) , dans l'Appendice I , on voit également que l'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle à $(\Delta n)^2$.

Les remarques concernant D (r) de l'éq.(3.13) s'appliquent à D (u,v) dans (3.21) . J-P. Coffinet [315] a supposé que l'objet de diffraction (la zone excitée) est un cylindre . En prenant l'expression pour le champ diffracté par une ouverture rectangulaire donnée par Born et Wolf[316] , il a obtenu le rapport d'intensité de la lumière diffractée et de la lumière incidente

$$I_{DIF}/I_{INC} = (2\pi\Delta n_{max}\ d/\lambda)^2\ d\ell\ /\ S$$

où d est le diamètre du cylindre , ℓ sa longueur et S la surface du faisceau couvrant l'objet de phase . Les calculs montrent qu'en utilisant comme source un laser à gaz He-Ne dont la puissance est de quelques mW , on peut recueillir sur le PM quelques dizièmes de pourcent de la lumière diffractée , en supposant $\Delta n \simeq 10^{-4}$. Les expériences , qui seront décrites ultérieurement , confirment ce taux de conversion. Quelques dizaines de µW de la lumière diffractée sont parfaitement visibles à l'oeil nu . La diffraction , dans les conditions de nos

expériences , apparaît comme une traînée lumineuse rappelant des "petites moustaches" , perpendiculaire à l'axe optique du faisceau de détection . Son évolution dans le temps peut être facilement suivie à l'aide d'un photomultiplicateur . Cela permet la mesure du temps de relaxation τ .

Une autre façon de détecter la variation d'indice consisterait à utiliser les mesures interférométriques où la méthode de contraste de phase[310] (méthode Zernike) avec la photographie rapide . Dans cette dernière méthode les changements de phase dus à l'objet (dans notre cas ce serait la perturbation dans le volume focal), sont transformés en variations d'intensité . L'intensité en chaque point dans le plan d'image est directement proportionnelle au changement de phase de chaque élément correspondant à ce point dans le plan de l'objet . L'onde diffractée interfère avec le faisceau non-perturbé . Un montage de contraste de phase , associé à une streak-caméra , permettrait de visualiser la relaxation et de la suivre dans le temps .

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

a) Sources d'excitation

De dispositif expérimental est représenté sur la figure 305 . La source d'excitation est constituée par le laser à rubis et le laser à colorant .

Le laser à rubis (ω = 14400 cm^{-1}) est déclenché par un prisme tournant et son miroir de sortie est un Perot-Fabry . La longueur pompée du barreau est d'environ 10 cm et son diamètre 1 cm . Le barreau est orienté de façon à ce que la polarisation de la lumière soit verticale par rapport à la direction de propagation du faisceau . Nous

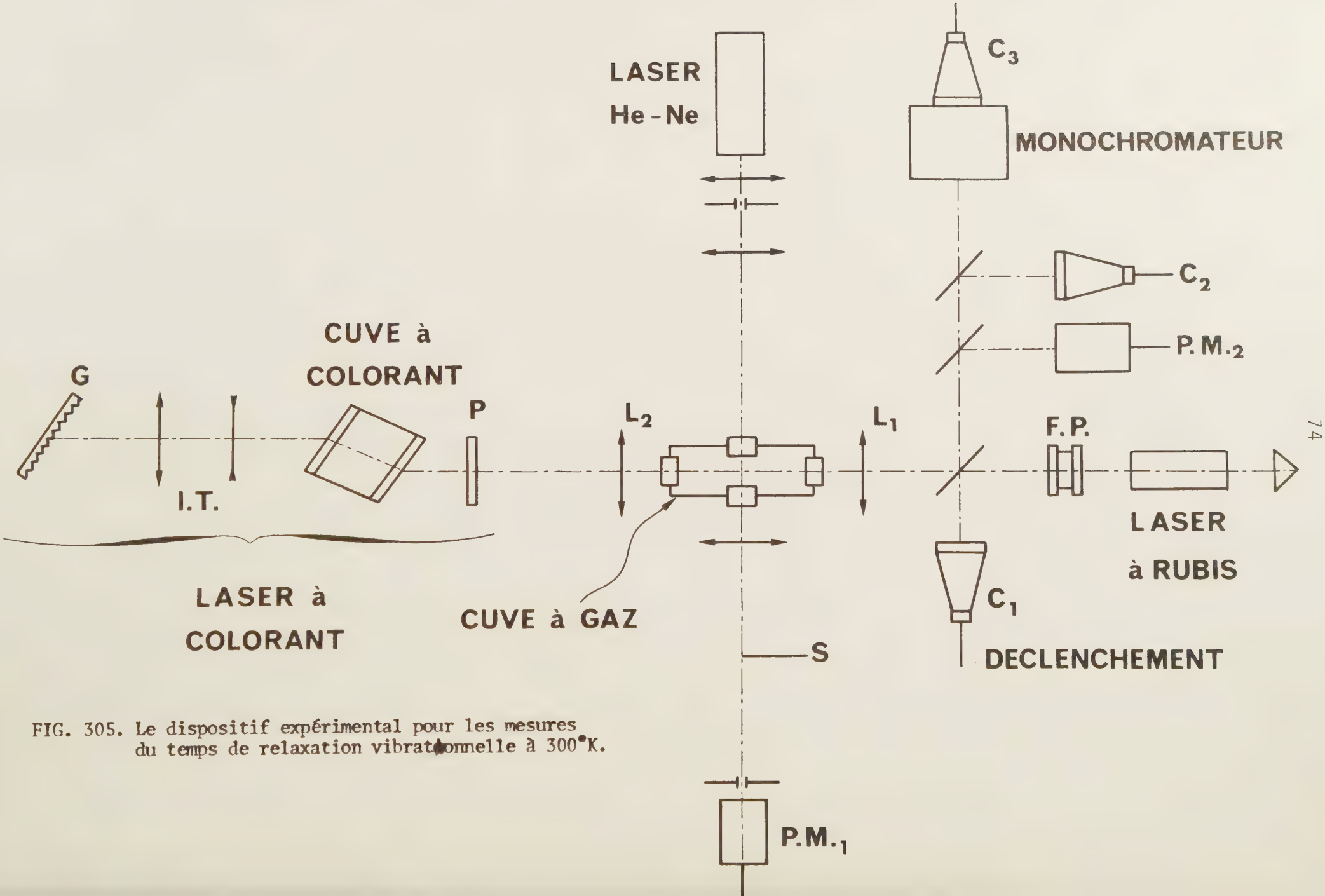


FIG. 305. Le dispositif expérimental pour les mesures du temps de relaxation vibrationnelle à 300°K.

avons vérifié que l'impulsion d'une puissance approximative de 30 MW et d'une durée d'environ 30 ns , comportait un à deux modes longitudinaux .

Le laser à rubis pompe d'une façon longitudinale le colorant contenu dans une cuve longue de 5 cm avec les fenêtres à l'angle de Brewster . La cavité du laser à colorant{317,318}est formée par une lame P en quartz aux faces parallèles (miroir de sortie) et un réseau G dont l'angle de blaze se trouve dans l'infrarouge très proche . Un système de deux lentilles insérées entre la cuve et le réseau augmente le diamètre du faisceau d'un facteur 3 environ , ce qui permet d'éviter la destruction du réseau par le rayonnement du laser à colorant et d'améliorer la divergence du même laser . Un alignement soigné de la cavité du laser à colorant permet d'obtenir avec la puissance de pompe $\simeq$ 30-40 MW , un rayonnement intense de l'ordre de 10 MW en 30 ns environ , sur une largeur de raie $\Delta\omega' \simeq 4$ cm^{-1} . Le faisceau du laser à colorant se propage le long du même axe que le laser à rubis mais dans la direction opposée . Le système optique de deux lentilles L_1 L_2 focalise les deux faisceaux au point commun dans la cuve à gaz . L'excitation d'un niveau vibrationnel i a lieu quand la fréquence de colorant ω' est réglée de façon telle que la condition $\overline{\omega} - \overline{\omega}' \simeq \omega_{io}$ soit assurée .

Comme nous l'avons déjà souligné , en changeant le colorant,on peut exciter toutes les transitions Raman dont les fréquences sont comprises entre 100 et 5000 cm^{-1} {319,320}. La liste très complète des colorants peut être trouvée dans la réf. {321}. Dans le tableau 302 nous citons les colorants utilisés dans nos expériences pour les différents gaz . Dans tous les cas nous avons utilisé le diméthylsulfoxide

(DMSO) comme solvant .

Gaz	$\bar{\omega} - \bar{\omega}'[cm^{-1}]$	Colorant
O_2	1555	1,1'-diéthyl - 2,2' - dicarbocyanine iodide (DDI)
N_2	2331	3,3' - diméthylthiatricarbocyanine iodide (DTTC)
HCl	2886	3,3' - diéthyl - 2,2' - (4,5,4,5' - dibenzo) thiatricarbocyanine iodide
D_2	2991	
HD	3630	1,1' - diéthyl - 2,2' - quinotricarbocyanine iodide

TABLEAU 302 Colorants utilisés dans nos expériences

La fréquence ω' est d'abord analysée à l'aide d'un monochromateur et détecteur rapide C_3 . La vérification précise de la condition $\bar{\omega} - \bar{\omega}' \simeq \omega_{io}$ est obtenue par l'observation d'interaction dans la cuve à gaz du laser à colorant avec cette partie du laser à rubis qui est réfléchie par P . Les deux faisceaux se propagent alors dans la même direction et la conservation de la quantité de mouvement permet la génération cohérente du rayonnement anti-stokes dans la cuve selon la condition $\omega + \omega_{io} \rightarrow \omega_{AS}$ (cf. Chapitre II) . On cherche le maximum d'intensité de la lumière anti-stokes en tournant légèrement le réseau G. La diffusion anti-stokes ainsi qu'un éventuel claquage dans la cuve

à gaz qui pourrait s'y produire aux très hautes pressions ou/et intensités d'excitation , sont détectées par PM2 , un photomultiplicateur du type 56 AVP (la photocathode S-11 , 14 étages) . Les photodiodes rapides C_2 et C_3 contrôlent les intensités des deux lasers.

Etant donné la puissance de l'ordre de quelques MW , la largeur de raie du laser à colorant $\Delta\omega' \simeq 4\ cm^{-1}$ est suffisamment étroite pour l'excitation des niveaux de vibration d'un gaz à haute pression. Certaines expériences peuvent demander , tout de même , des largeurs de raie bien inférieures à la valeur citée ci-dessus . Nous avons modifié la cavité de notre laser à colorant en insérant devant le réseau un interféromètre Perot-Fabry[322,323] de caractéristiques appropriées (e = 0,1 cm) . Cela nous a permis de réduire considérablement la largeur de raie , bien que nous ayons perdu un facteur 3-4 sur la puissance . La nouvelle largeur de raie mesurée avec le spectrographe-monochromateur de 2 m "SOPRA" a été trouvée inférieure à $0,1\ cm^{-1}$ autour de 8680 Å . La stabilité en fréquence de notre système était bonne .

Une raie aussi fine permet d'exciter dans un gaz d'une façon très sélective les niveaux J d'un état vibrationnel , par exemple v = 1 . Les applications de cette excitation seraient : la création d'inversion de population $J \rightarrow J + 1$ pour faire un laser dans l'infrarouge lointain , la spectroscopie non-linéaire , ou bien l'étude du temps de relaxation rotationnelle des gaz .

La mesure de largeur de raie $\Delta\omega' < 0,1\ cm^{-1}$ a été confirmée par une expérience dont le schéma est représenté sur la figure 306. Nous avons excité des raies J = 1,2,3,4 et 5 de la branche Q ($\Delta J = 0$) de HCl aux basses pressions (p < 1 atm.) . Etant donné que

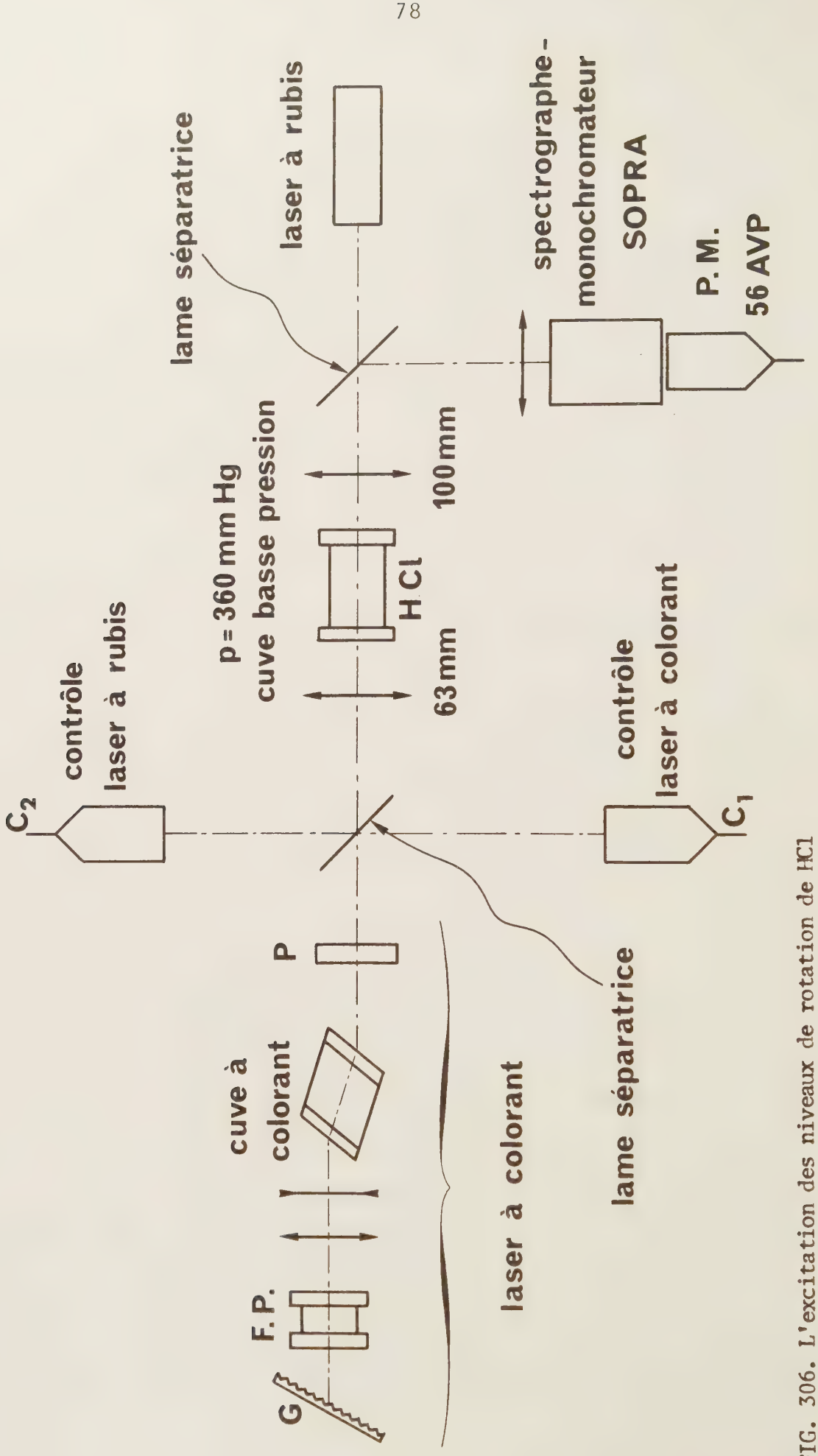


FIG. 306. L'excitation des niveaux de rotation de HCl

$B'-B'' = 0,3\ cm^{-1}$ la distance entre les raies est de l'ordre de quelques cm^{-1} (voir tableau 303) et elles sont parfaitement séparées , surtout aux basses pressions ($\gamma_o \simeq 0,24\ cm^{-1}$/atm pour J=1 à J=5 {324}) .

L'observation de l'excitation a été effectuée par la diffusion anti-stokes du laser à rubis sur l'excitation moléculaire et enregistrée avec le photomultiplicateur 56 AVP à travers le monochromateur "SOPRA".

Transition Q (J)	$(\Delta\omega)_Q$ [cm^{-1}]	$\lambda_{colorant}$ [Å]	λ_{AS} [Å]
0	2885,8	8682,5	5784,0
1	2885,2	8682,1	5784,2
2	2884,0	8681,2	5784,6
3	2882,2	8679,8	5785,2
4	2879,8	8678,0	5786,0
5	2876,8	8675,7	5787,0
6	2873,2	8673,0	5788,2
7	2869,0	8669,9	5789,7

TABLEAU 303 Transitions Q (J) de HCl {325}

$(\Delta\omega)_Q = \Delta\omega_o + (B'_v - B''_v)\ J\ (J+1)$

$\Delta\omega_o = 2885,82\ cm^{-1}$

$B'_v - B''_v = -\ 0,30\ cm^{-1}$

$\omega_{rubis} = 14403,2\ cm^{-1}$ {326}

La figure 307 montre les résultats obtenus pour la transition Q (4) dans HCl à p = 360 mm Hg . Avec l'ouverture des fentes d'entrée et de sortie égale à 0,40 mm , nous estimons la largeur de raie de la diffusion anti-stokes à $\Delta\lambda \simeq 0{,}06$ Å .

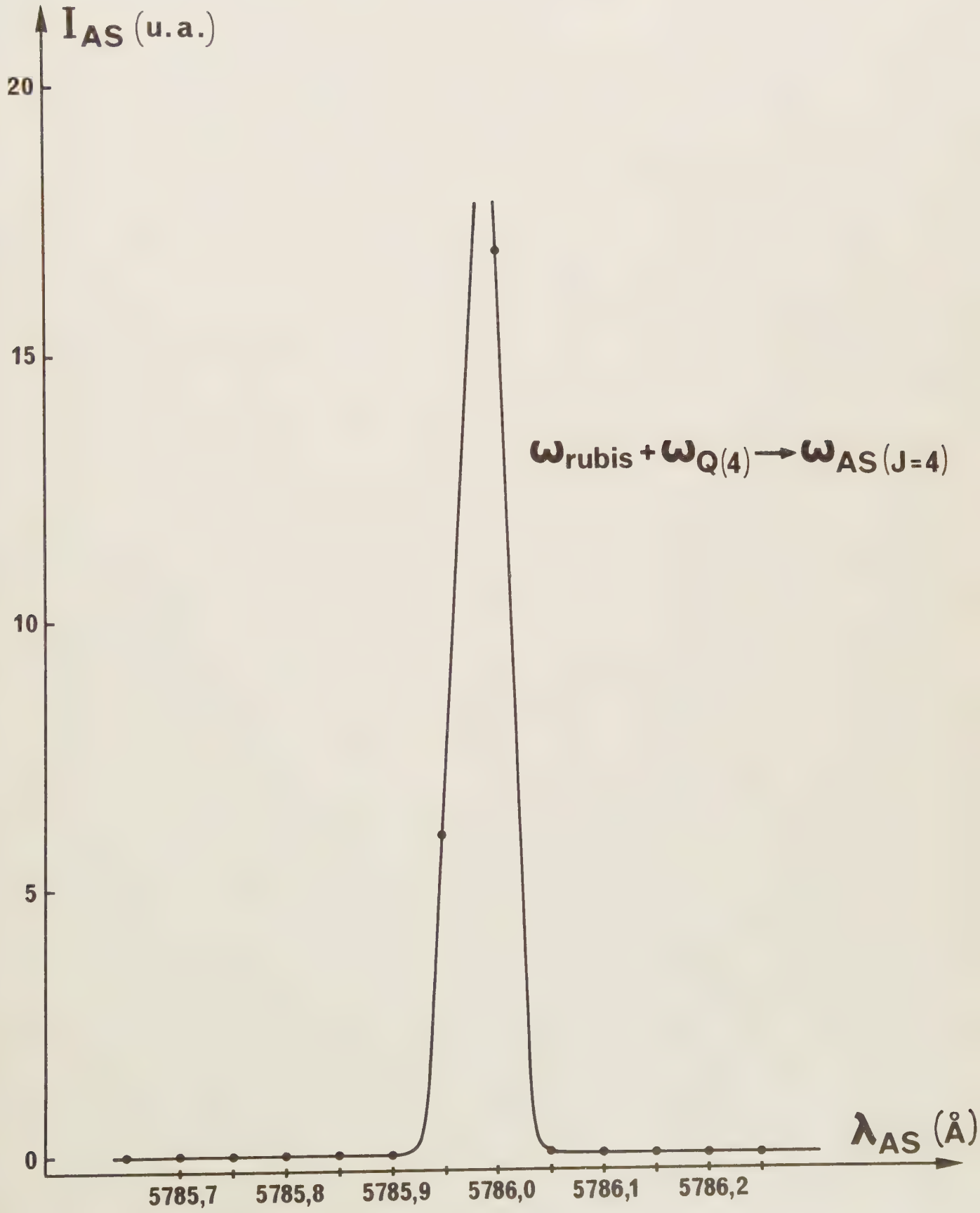
b) Cuves à gaz - Puretés des gaz

Les faisceaux des lasers à rubis et à colorant sont focalisés dans la cuve contenant le gaz à haute pression . Généralement , les expériences sont faites pour des pressions , qui varient entre 15 et 65 atm. La cuve est en acier inoxydable et comporte quatre fenêtres en verre d'une épaisseur de 13 mm . Avant le remplissage elle est pompée longuement afin d'y établir un vide meilleur à 10^{-5} torr.

Certaines molécules , même en proportions infimes (quelques dizaines de ppm), modifient de façon appréciable les temps mesurés car leur efficacité pour désexciter d'autres molécules est très grande . C'est le cas de l'eau ou de certains hydrocarbures . De nombreuses précautions doivent être prises pour les éliminer le mieux possible . Ainsi, le processus de pompage-remplissage est répété plusieurs fois avant le remplissage final . Il est en effet nécessaire d'éliminer toutes les impuretés de la cuve pour conserver aux gaz utilisés leur pureté d'origine . Ajoutons que le remplissage s'effectue lentement pour éviter le refroidissement adiabatique du gaz .

Les gaz ont été fournis principalement par l'Air Liquide . Les impuretés respectives des gaz utilisés dans nos expériences sont présentées dans le tableau 304 . Elles sont compilées d'après les données des fournisseurs . L'hydrogène deutéré (HD) a été fourni par le Kammerlingh Onnes Laboratorium à Leiden , Pays-Bas (HD = 96% , H_2=3%

FIG. 307. La diffusion anti-stokes (raie Q(4)) dans HCl à p = 360 torr.



GAZ UTILISE	O_2	N_2	H_2	^4He	Ne	H_2O	CO	CO_2	CH_4	Ar	Kr+Xe	D_2	REMARQUES
O_2	-	10	0.2	*	*	5	0.2	0.2	0.4	30	5	*	
N_2	2	-	0.2	*	0.2	2	0.2	0.2	0.2	15	*	*	
H_2	1.5	2.5	-	2	*	2	*	*	0.1	*	*	150	
^4He	1	2	0.1	-	5	2	0.1	0.2	0.1	*	*	*	
Ne	3	15	2	180		3	*	*	*	*	*	*	
Ar	1	3	0.2	*	*	2	0.5	*	0.5	*	*	*	
CO_2	2	12	0.1	*	*	5	0.5	*	0.5	*	*	*	
D_2	5	30	*	*	*	15	*	*	*	*	*	-	D/(D+H)>99.4 %

TABLEAU 304 Impuretés : maximum ppM

* Pas d'évaluation par le fournisseur

et D_2 = 1%) et ^3He par le Commissariat à l'Energie Atomique à Marcoule ($^3He/(^3He + ^4He) \geq 99,99\%$).

c) Système de détection

Nous observons le transfert V → T par la méthode de striscopie décrite auparavant (cf. Chapitre III.2.b) . Le faisceau du laser à gaz He - Ne de Spectra-Physics dont la puissance est 7 mW (le diamètre du faisceau après l'élargissement est d'environ 6 mm), est diffracté sur le volume focal excité où a lieu le changement d'indice de réfraction . La pointe d'une aiguille S sert d'écran pour arrêter le faisceau direct . Une partie (la moitié environ) de la lumière diffractée est focalisée sur le diaphragme D et détectée par un photomultiplicateur PM_1 muni des filtres interférentiels à 6328 Å et des densités d'atténuation . Deux types de PM1 ont été utilisés au cours de nos expériences : 150 CVP (cathode S-1 , 10 étages) et XP 1016 (cathode S-20 , 10 étages) . Nous avons testé la réponse linéaire de deux photomultiplicateurs et nous avons pris soin de toujours enregistrer les signaux de relaxation bien en-dessous de la saturation.

Le signal d'évolution dans le temps de l'énergie diffractée est envoyé sur l'oscilloscope "Tektronix" , modèle 555 . Ce signal est légèrement intégré afin d'éviter les apparitions des fluctuations du laser à gaz . Le phénomène peut être visualisé à l'aide des photos Polaroïd prises directement sur l'écran d'oscilloscope . Il peut être également "emmagasiné" dans la mémoire d'un enregistreur des effets transitoires , "Biomation" modèle 610 B , qui est couplé avec l'imprimante sur ruban . Les données sur ruban sont transcrites sur une bande

magnétique et traitées directement par l'ordinateur IBM 370/168 . Avec un programme approprié , mis au point dans notre laboratoire, nous obtenons les valeurs du temps de relaxation τ pour chaque coup de laser enregistré .

d) Evaluation expérimentale de Δn

Nous pouvons donner quelques chiffres concernant le changement d'indice de réfraction obtenu dans nos expériences .

Tout d'abord , nous allons évaluer la puissance effective du laser à gaz (λ = 6328 Å) au niveau de PM1 en l'absence d'excitation. Avec 10 faces de verre sur le chemin optique et avec 4% de pertes par face ,

$$I_L = 7 \text{ mW} \times (0,96)^{10} = 4,6 \text{ mW}$$

Au cours d'une expérience sur l'azote à p = 30 atm nous avons estimé la puissance diffractée recueillie sur le photomultiplicateur selon l'équation

$$I_{DIF} = \frac{V_{DIF}}{V_L} \quad \frac{T_L}{T_{DIF}} \quad I_L$$

où V_{DIF} et V_L sont les amplitudes des signaux de la lumière diffractée et de la lumière directe (sans perturbation) . I_{DIF} et T_L indiquent les transmissions des filtres d'atténuation utilisés dans les deux cas . Nous trouvons : $I_{DIF} = A^2 \phi^2 = 18 \mu W . A^2$ peut être obtenu par le rapport des surfaces de l'objet de phase (zone d'excitation) et du laser à gaz . Dans les conditions géométriques de nos expériences ce rapport est de l'ordre de 10 . Cela donne pour le déphasage ϕ :

$$\phi = \left[\frac{I_{DIF}}{I_L/10}\right]^{1/2} = 0,19 \times 10^{-1}$$

D'où Δn (avec $d \simeq 0{,}8$ mm) est

$$\Delta n = \frac{\lambda \phi}{2\pi d} \; 2{,}5 \; 10^{-5}$$

et nous considérons que l'approximation de Born $\frac{\Delta n d}{\lambda} << 1$ est valable car $\Delta n d/\lambda \simeq 0{,}03$.

Ce changement d'indice de réfraction correspond à une élévation de température dans la zone excitée du gaz

$$\Delta T = \Delta n / \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_P$$

Pour l'azote à $T \simeq 300°K$ et $p = 30$ atm avec $n - 1 = 3 \times 10^{-4}$, nous calculons selon l'éq. (3.09) $\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_P = 3 \times 10^{-5} \; [°K^{-1}]$.

Ainsi, nous obtenons que ΔT est égal à environ 1°K . Il est évident qu'une élévation de température aussi faible n'affecte pratiquement pas le processus de relaxation .

Nous savons , par ailleurs , que $I(\omega)\, I(\omega') \propto N$,d'où $I_{DIF} \propto [I(\omega)\, I(\omega')]^2$. Au cours de nos expériences nous avons vérifié la corrélation entre l'intensité de la lumière diffractée et la force d'excitation moléculaire . En mesurant simultanément l'intensité du laser à rubis I_L , l'intensité du laser à colorant I_D et l'intensité de la lumière diffractée I_{DIF} , nous avons obtenu la dépendance présentée sur la figure 308 . Celle-ci montre bien la pente 2 sur l'échelle log-log pour le mélange N_2 - H_2 (l'excitation de l'azote) avec 6,55% de H_2 et à $P_{TOT} = 30$ atm. Soulignons qu'aucun changement dans le temps de relaxation mesuré n'a été enregistré pour les différentes valeurs du produit $I_L\, I_D$ dans cette expérience.

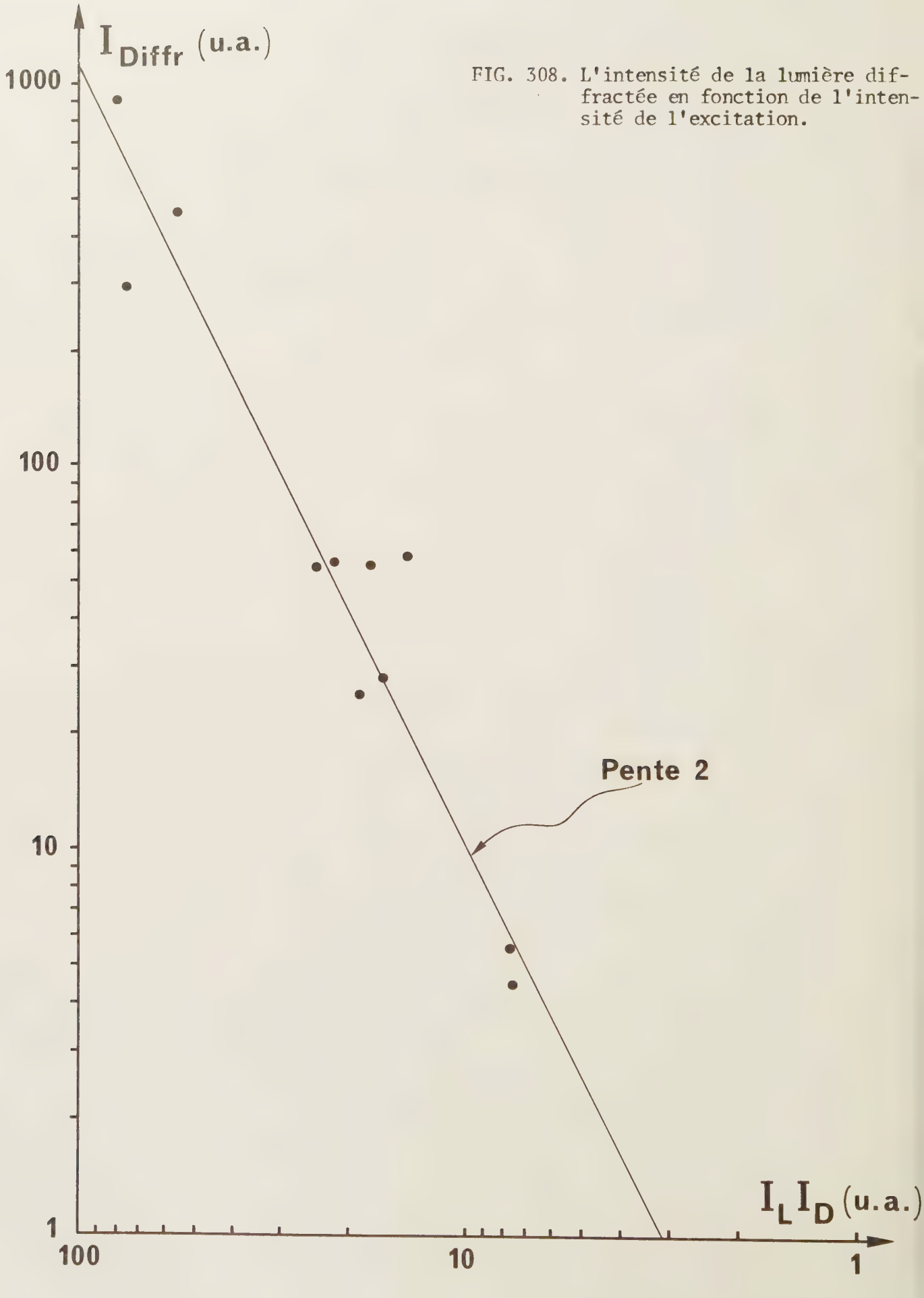


FIG. 308. L'intensité de la lumière diffractée en fonction de l'intensité de l'excitation.

e) Dépouillement des résultats

La figure 309 représente une évolution typique de relaxation vibrationnelle enregistrée dans nos expériences . Le signal du haut , dont l'intensité varie comme

$$I_{DIF} \propto (1 - e^{-t/\tau})^2$$

permet d'évaluer τ . En bas , le même signal est enregistré sur une échelle de temps 10 fois supérieure . On y observe le retour à l'équilibre thermique de la zone excitée dans un temps $\tau_{diff.th.}$. On voit que cela se passe dans un temps bien plus long que τ d'où la justification de l'approximation $\tau << \tau_{diff.th.}$.

Il est extrêmement difficile d'estimer l'influence exacte de la diffusion thermique . Nous faisons une hypothèse simple et supposons qu'elle est de la forme (1 - at/2) où a est la pente de la diffusion (a est petit) . L'amplitude de notre signal s'exprime alors,

$$y = A\ (1 - e^{-t/\tau})\ (1 - at/2) \qquad (3.24)$$

où A est une constante . Ecrivons la dérivée de (3.24)

$$y' = \frac{A}{\tau}\, e^{-t/\tau} \left[1 - \frac{at}{2} - \frac{a\tau}{2}\ (e^{t/\tau} - 1) \right]$$

et prenons son logarithme ,

$$\log y' = \log \frac{A}{\tau} - \frac{t}{\tau} - \left[\frac{at}{2} + \frac{a\tau}{2} (e^{t/\tau} - 1) \right] \qquad (3.25)$$

Nous obtenons la valeur τ_{mes} mesurée dans nos expériences à partir de la pente de la droite qui est la dérivée de (3.25) ,

$$\frac{d\ (\log y')}{dt} = - \frac{1}{\tau_{mes}} = - \frac{1}{\tau} - \frac{a}{2} (1 + e^{t/\tau}) \qquad (3.26)$$

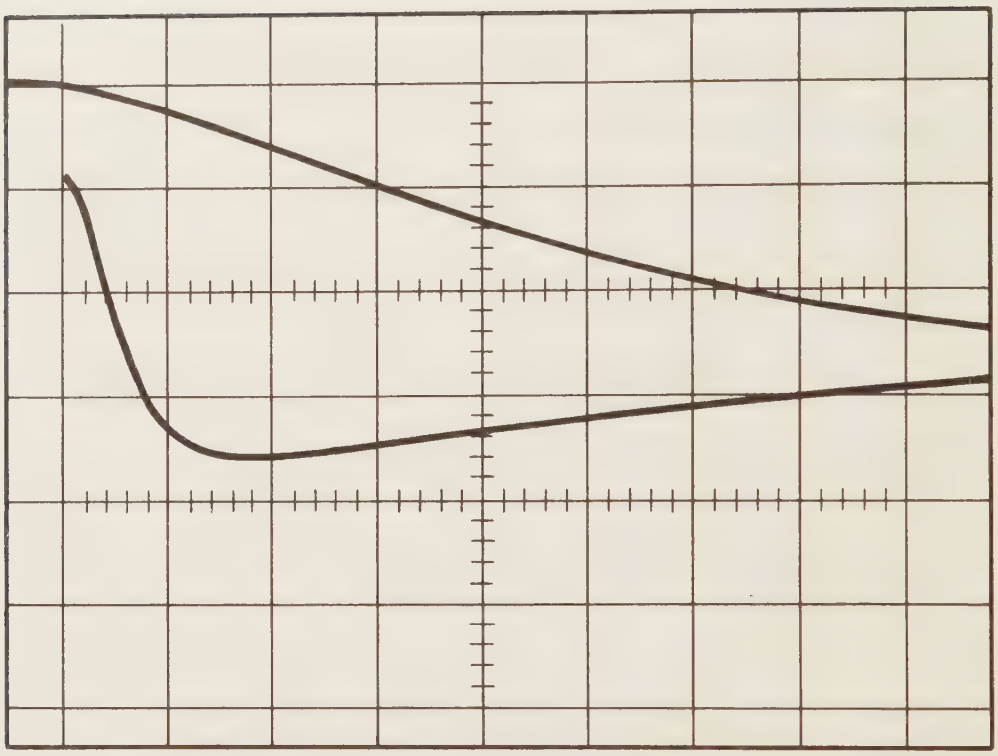


FIG. 309. Signal typique de relaxation vibrationnelle. Conditions d'enregistrement : Gaz : mélange D_2-Ar
P_{Total} = 59.5 atm
C_{Ar} = 49.6 %
Echelle de temps : haut 20 µs/cm
bas 200 µs/cm
Sensibilité : haut 200 v/cm
bas 200 v/cm

A $t = \tau$, nous trouvons , en première approximation , la bonne correction pour la diffusion thermique

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{mes}} - 2a \qquad (3.27)$$

représentée par le terme 2 a . Nous ajustons nos conditions expérimentales (par exemple la focale de la lentille devant la cuve à gaz et sa position par rapport au laser He - Ne) de façon à ce que cette correction soit minime . Remarquons que $\tau_{diff.th.}$ augmente avec N , contrairement à τ ; ce fait nous permet de jouer aussi sur la pression du gaz . L'augmentation de la pression diminue l'influence de la diffusion thermique par rapport à τ . En général , nous admettons les corrections de la diffusion thermique jusqu'à 6% . Cela représente le résultat des calculs numériques ayant pour but d'établir la validité de notre hypothèse sur la forme de la diffusion thermique $(1 - at/2)^{327}$.

Nos résultats sont analysés dans un domaine de temps , en moyenne , de l'ordre $2 - 3\tau$. Un programme d'ordinateur , mis au point en collaboration avec R. Frey et F. Pradère , transcrit sur une bande magnétique les signaux enregistrés sur ruban . Les données expérimentales sont ensuite comparées à l'expression théorique (3.24) , le "fitting" étant obtenu par la méthode des moindres carrés (nous utilisons pour cela le programme LLSQ de la bibliothèque IBM) . Seuls les signaux en accord meilleur que 2% avec la courbe théorique sont retenus.

Dans le calcul d'erreur , nous tenons compte de toutes les imprécisions de nature expérimentale comme , par exemple , la lecture de la pression des gaz sur le manomètre ou de la température . Les mesures du temps de relaxation sont répétées maintes fois (jusqu'à plusieurs dizaines d'heures après le remplissage de la cuve) dans chaque

nouvelle situation expérimentale et l'on calcule la moyenne de τ avec son écart quadratique . Ceci entre aussi , évidemment , dans le calcul d'erreur . Etant donné que les gaz utilisés ne sont pas des gaz parfaits , une correction de compressibilité[328] est faite. Pour les pressions auxquelles nous travaillons (15 - 65 atm) elle est est presque négligeable à la température ambiante mais peut devenir plus importante surtout aux basses températures .

4. MESURES DU TEMPS DE RELAXATION VIBRATIONNELLE A 300°K ET DISCUSSION DES RESULTATS

Trois points essentiels nous ont incités à effectuer les mesures du temps de relaxation vibrationnelle à 300°K . Premièrement , nous avons voulu tester notre méthode expérimentale en comparant nos résultats aux valeurs de τ obtenues par d'autres moyens expérimentaux (l'absorption des ultrasons , la fluorescence IR) . Nous verrons qu'en général , nos taux de désexcitation sont en bon accord avec les résultats des autres auteurs , bien que nos valeurs soient souvent plus longues . Dans les études des transferts d'énergie on considère que les temps de relaxation mesurés les plus longs sont , en général , les temps le plus "valables" . Cela est lié étroitement aux problèmes d'impuretés dans les gaz qui peuvent raccourcir considérablement τ observé. Soulignons ici l'avantage important de notre méthode expérimentale qui nous permet de travailler dans le domaine des pressions élevées et de réduire en même temps l'influence éventuelle des impuretés .

Notre deuxième but était de vérifier des schémas pseudo-empiriques du type Millikan-White[329] . Ces auteurs , en se basant sur de

multiples résultats expérimentaux , dans le domaine des hautes températures , ont cherché à obtenir une corrélation entre le temps de relaxation et la masse réduite du système moléculaire , ainsi que sa fréquence de transition en fonction de $T^{-1/3}$. Leur équation

$$\log_{10} p\tau = 5 \times 10^{-4} \mu^{1/2} \Theta^{4/3} (T^{-1/3} - 0{,}015 \mu^{1/4}) - 8{,}00 \quad (3.28)$$

où $\Theta = \hbar\omega_v/k_B$ et $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ est la masse réduite , rappelle effectivement le résultat des théories traditionnelles{360} , qui prévoit la variation linéaire du $\log_{10} p\tau$ en fonction de la température

$$\log_{10} p\tau = A + BT^{-1/3}$$

(variation Landau-Teller).

Troisièmement , enfin , notre but était d'étendre les résultats existants et d'obtenir les valeurs nouvelles pour les nouveaux mélanges des gaz.

Nous allons procéder maintenant à la présentation et à la discussion des résultats obtenus à la température ambiante .

a) Oxygène

Les résultats concernant l'oxygène à la température ambiante obtenus dans nos expériences et leur comparaison avec d'autres mesures figurent dans le tableau 305 .

Système	$p\tau$ [atm sec] calculé d'après la réf.{329}	Autre travail expérimental $p\tau$[atm sec]	Notre travail	
			$p\tau$[atm sec]	k [$sec^{-1} cm^3$]
O_2-He	$4,6 \times 10^{-5}$	$(4,6 \pm 0,5) \times 10^{-5}$ {330}	$(4,6 \pm 0,6) \times 10^{-5}$	$(8,1 \pm 1,1) \times 10^{-}$
		$3,2 \times 10^{-5}$ {331}		
O_2-O_2	$1,5 \times 10^{-1}$	$(1,8 \pm 1,0) \times 10^{-2}$ {331}	$(2,8 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(1,32 \pm 0,14) 10$
		$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-2}$ {332}		
		$(1,4 \pm 0,4) \times 10^{-2}$ {333}		
		$> 6 \times 10^{-2}$ {334}		

TABLEAU 305 Résultats de relaxation vibrationnelle de l'oxygène.

O_2 - He

L'un des premiers gaz étudiés était le mélange de l'oxygène avec de l'hélium . Il nous a permis de confirmer la validité de notre méthode de mesure du temps de relaxation vibrationnelle . Il existe , en effet , des mesures de $\tau_{O_2 - H_2}$ à 300°K par Holmes et coll.{330} qui ont utilisé des méthodes d'absorption des ultrasons . Il y a un très bon accord entre leur résultat et le nôtre .

Remarquons ici que le temps de relaxation du mélange O_2-He est calculé selon

$$(p\tau)^{-1}_{mes} = X\,(p\tau)^{-1}_{O_2\text{-}O_2} + (1-x)(p\tau)^{-1}_{O_2\text{-He}} \qquad (3.29)$$

où x indique la concentration de l'oxygène dans le mélange .

Nous pouvons supposer que l'accord entre notre valeur expérimentale et la valeur calculée d'après Millikan et White{329} selon l'équation

valable aux températures élevées (éq. (3.28)) est purement accidentel, étant donné que les déviations sont , pour d'autres gaz et mélanges , souvent considérables .

$O_2 - O_2$

Dans l'étude de la relaxation vibrationnelle par l'absorption des ultrasons entre 14 et 35 atm Parker et Ritke{335} ont affirmé la dépendance nonlinéaire du temps de relaxation avec la pression , qui pourrait suggérer l'existence des collisions ternaires . La méthode des moindres carrés appliquée aux points expérimentaux leur a donné l'expression suivante pour :

$$\tau^{-1} = 3{,}54\ p + 5{,}54 \times 10^{-2}\ p^2$$

Le résultat de Parker et Ritke paraissait surprenant et nous avons décidé de mesurer τ de l'oxygène entre 20 et 70 atm . Nous n'avons pas trouvé de variation nonlinéaire du temps de relaxation en fonction de la pression . Quelques mois plus tard Parker et Ritke{334} ont publié un autre travail où ils ont étendu le domaine des mesures de τ de O_2 entre 10 et 110 atm. Nous comparons leurs derniers résultats avec les nôtres sur la figure 310 . En tenant compte de l'erreur expérimentale on peut considérer que l'accord est plutôt bon . Chacun de nos points représente en moyenne cinq séries de mesures différentes . Les mesures ont été effectuées jusqu'à plusieurs heures après le remplissage de la cuve et aucune variation de τ n'a été enregistrée . Notre point à p = 20 atm possède des barres d'erreur de $\pm$ 15% dues , surtout , à la diffusion thermique relativement importante qui a lieu dans l'oxygène aux basses pressions . D'ailleurs , le problème de la diffusion thermique ne nous permet pas

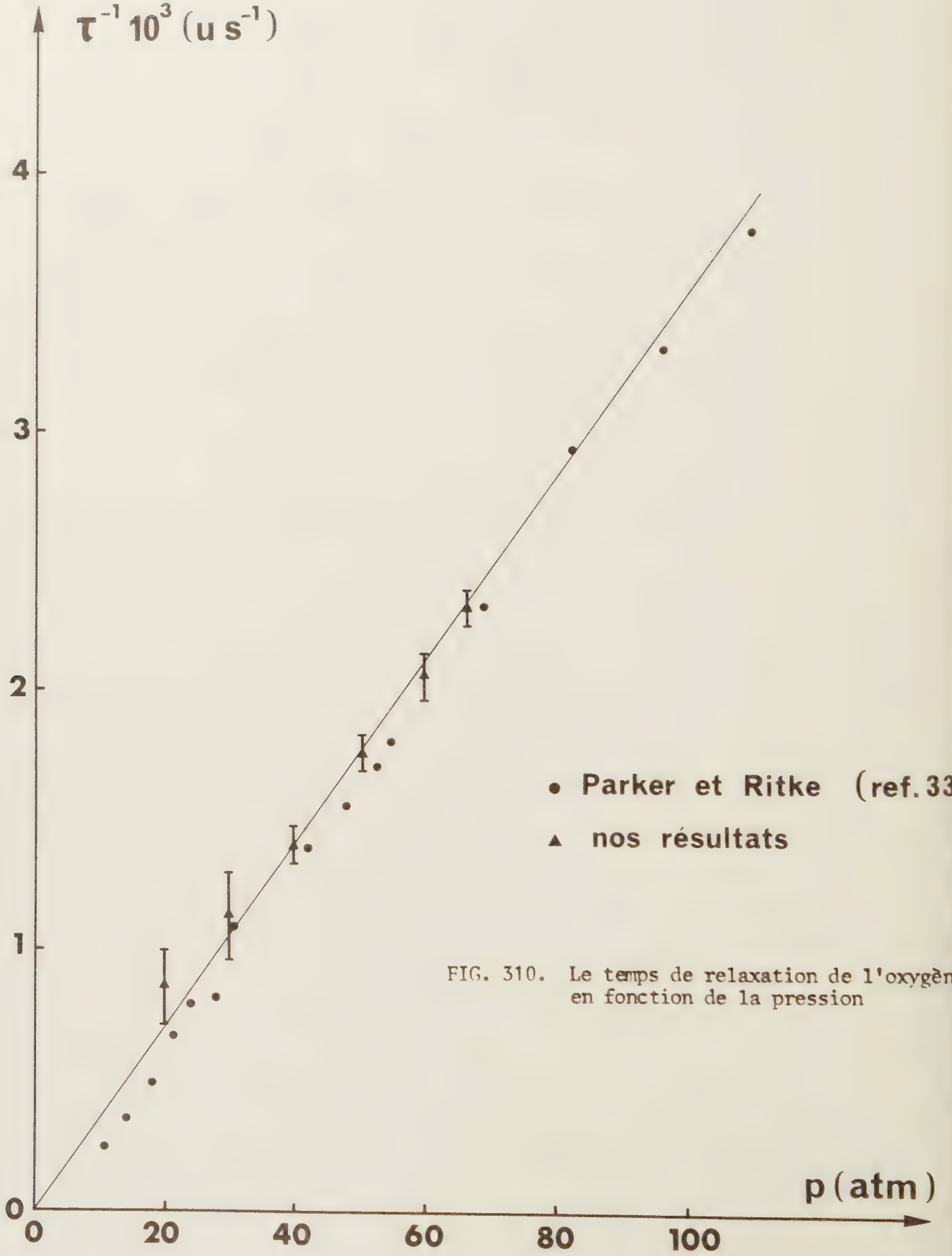


FIG. 310. Le temps de relaxation de l'oxygène en fonction de la pression

d'effectuer des mesures en-dessous de 20 atm pour vérifier l'affirmation de Parker et Ritke{334} . En extrapolant leurs résultats ils suggèrent , en effet , que dans la limite où $p \to 0$, le produit $p\tau > 6 \times 10^{-2}$ atm sec.

On peut s'étonner du résultat de Kovacs et Mack{333} deux fois plus petit que le nôtre . Il a été , en principe , obtenu avec la même méthode que la nôtre , par l'excitation Raman stimulée directe avec des impulsions picosecondes . Toutefois , il semble que le raccourcissement du temps de relaxation dans les expériences de Kovacs et Mack soit dû à l'échauffement excessif du gaz qui a son origine dans l'excitation inhomogène .

b) Azote

Nous présentons les résultats concernant l'azote et ses mélanges à 300°K dans le tableau 306 . Les valeurs pour N_2-H_2 , N_2-He et N_2-Ne sont les seules mesures effectuées directement à la température ambiante.

Système	$p\tau$ [atm sec] calculé d'après la réf. {329}	Autre travail expérimental $p\tau$ [atm sec]	Notre travail	
			$p\tau$ [atm sec]	k [sec^{-1} cm^3]
N_2-H_2	$4,1 \times 10^{-4}$		$(2,8 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(1,37 \pm 0,04) \times 10^{-16}$
N_2-He	$1,5 \times 10^{-2}$		$(6,9 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(5,4 \pm 0,2) \times 10^{-18}$
N_2-Ne	$4,0 \times 10^{2}$		$(1,4 \pm 0,5) \times 10^{-1}$	$(2,6 \pm 0,9) \times 10^{-19}$
N_2-CO_2	$3,7 \times 10^{4}$	$1,33\ 10^{-5}$ {336}	$(1,42 \pm 0,15) 10^{-5}$	$(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-15}$
N_2-N_2	$3,2 \times 10^{3}$	4 ± 2 {333}	> 1	$< 3,7 \times 10^{-20}$

TABLEAU 306 Résultats de relaxation vibrationnelle de l'azote.

N_2 - H_2 , N_2 - He et N_2 - Ne

L'hydrogène et l'hélium désexcitent assez efficacement l'azote . La figure 311 montre la dépendance du temps de relaxation des mélanges N_2-H_2 et N_2-He en fonction du pourcentage du gaz perturbateur dans l'azote . White[337,338] a effectué des mesures aux hautes températures par la méthode du tube à chocs pour ces mélanges , mais , comme prévu , nos temps de relaxation sont plus courts que ses valeurs extrapolées à 300°K.

Les mesures pour le mélange N_2-Ne doivent être traitées avec une certaine réserve . En effet , l'importante diffusion thermique conduit à une erreur relative plus grande .

Bien que le potentiel intermoléculaire soit différent pour ces trois systèmes , l'influence de la masse réduite sur le taux de désexcitation vibrationnelle est évidente : le système le plus léger N_2-H_2 relaxe le plus vite .

N_2 - N_2

La valeur du temps de relaxation trouvée pour l'azote pur doit être considérée seulement comme une limite inférieure de τ . Nous avons effectué nos mesures à 60 atm , mais même à cette pression relativement élevée, la diffusion thermique est importante . Il faut également souligner qu'en mesurant des taux de désexcitation aussi longs , le problème des impuretés devient primordial : la moindre quantité de molécules étrangères raccourcit dramatiquement les temps mesurés . L'eau , par exemple , est l'impureté la plus gênante et désexcite l'azote , d'après Evans[339] , avec le taux $k_{N_2\text{-}H_2O} = 4 \times 10^{-15}$. Il suffit donc 10 ppm

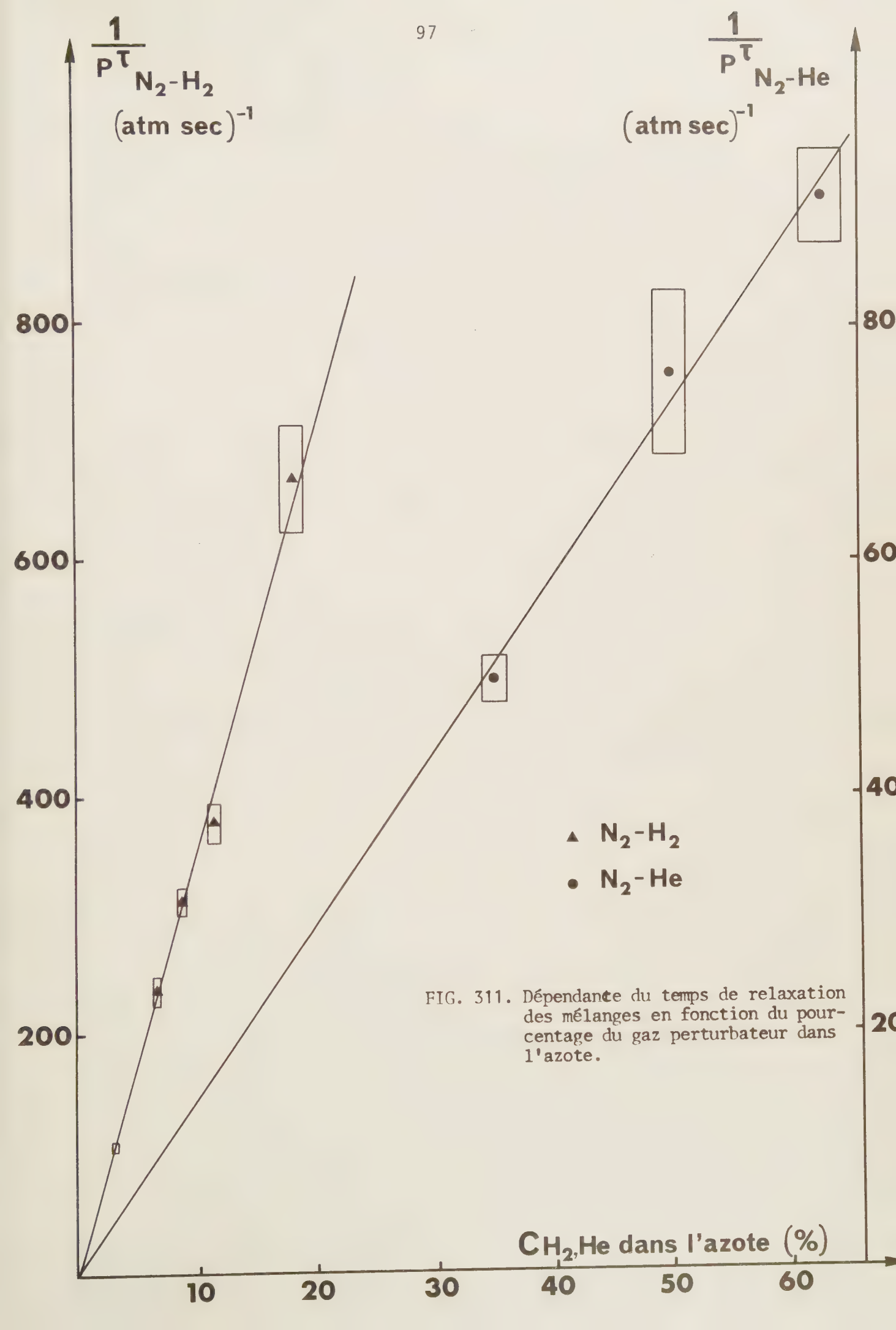


FIG. 311. Dépendance du temps de relaxation des mélanges en fonction du pourcentage du gaz perturbateur dans l'azote.

de H_2O dans le mélange pour ramener τ observé à 1 s! Notre valeur de τ est considérablement plus courte que la valeur extrapolée des hautes températures (> 1200°K) . Etant donné l'ensemble de nos résultats , l'affirmation de Taylor et Bitterman[340] , selon laquelle il n'y a pas de raisons théoriques pour que la pente de k pour N_2 change aux basses températures , est certainement fausse .

N_2 - CO_2

La molécule CO_2 désexcite très efficacement l'azote et il en faut très peu pour que le temps de relaxation observé se situe dans le domaine de temps mesurable par notre méthode (quelques μs). Notre système de remplissage de la cuve n'étant pas assez précis pour y introduire des concentrations de gaz < 0,5% , nos expériences sur N_2-CO_2 ont été faites avec le mélange préparé et fourni par l'Air Liquide . Avant de comparer notre valeur de τ avec celle obtenue par la fluorescence infrarouge après l'excitation par le laser à CO_2 , nous devons nous arrêter sur le système N_2-CO_2[336,340] (figure 312).

Les processus qui décrivent le transfert d'énergie dans ce système peuvent être présentés sous la forme suivante :

transfert V - T :

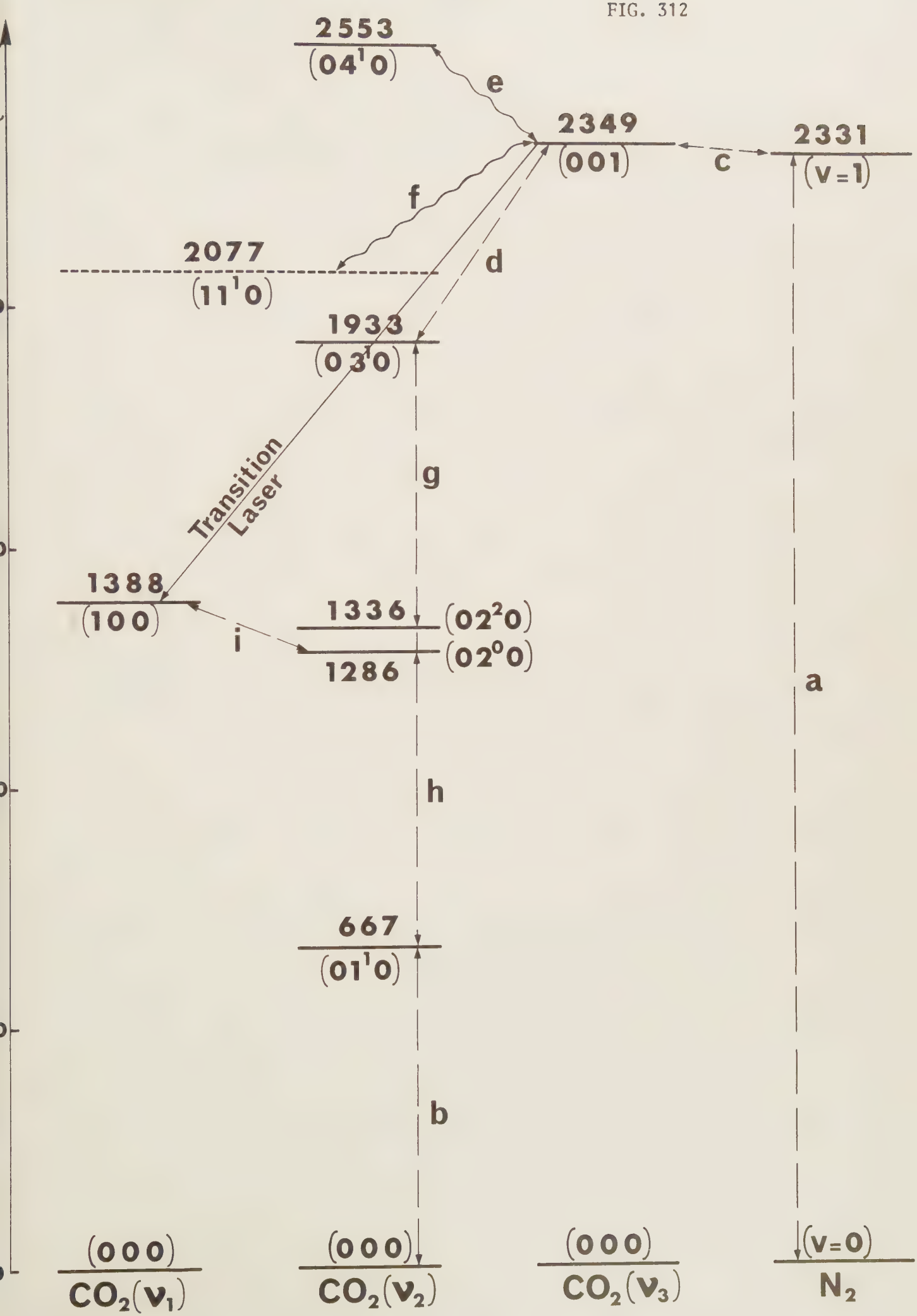
$$N_2^* + CO_2 \underset{\leftarrow}{\overset{k_a}{\rightarrow}} N_2 + CO_2 + 2331\ cm^{-1} \qquad (a)$$

$$CO_2^*\ (\nu_2) + N_2 \underset{\leftarrow}{\overset{k_b}{\rightarrow}} CO_2 + N_2 + 667\ cm^{-1} \qquad (b)$$

transfert V - V (intermoléculaire)

$$CO_2^*\ (\nu_3) + N_2 \underset{\leftarrow}{\overset{k_c}{\rightarrow}} N_2^* + CO_2 + 18\ cm^{-1} \qquad (c)$$

FIG. 312


2553
(04¹0)
e
2349
(001)
c
2331
(v=1)
f
2077
(11¹0)
d
1933
(03¹0)
g
Transition
Laser
1388
(100)
i
1336
(02²0)
1286
(02⁰0)
a
h
667
(01¹0)
b
(000)
CO₂(ν₁)
(000)
CO₂(ν₂)
(000)
CO₂(ν₃)
(v=0)
N₂

transfert V - V (intramoléculaire)

$$CO_2^* \ (\nu_3) + N_2 \underset{\leftarrow}{\overset{k_d}{\rightarrow}} CO_2^{***} \ (\nu_2) + N_2 + 416 \ cm^{-1} \qquad (d)$$

$$CO_2^* \ (\nu_3) + N_2 \underset{\leftarrow}{\overset{k_e}{\rightarrow}} CO_2^{****} \ (\nu_2) + N_2 - 204 \ cm^{-1} \qquad (e)$$

$$CO_2^* \ (\nu_3) + N_2 \underset{\leftarrow}{\overset{k_f}{\rightarrow}} CO_2^* \ (\nu_1 + \nu_2) + N_2 + 272 \ cm^{-1} \qquad (f)$$

$$CO_2^{***} \ (\nu_2) + CO_2 \underset{\leftarrow}{\overset{k_g}{\rightarrow}} CO_2^{**} \ (\nu_2) + CO_2^* \ (\nu_2) \qquad (g)$$

$$CO_2^{**} \ (\nu_2) + CO_2 \underset{\leftarrow}{\overset{k_h}{\rightarrow}} 2 \ CO_2^* \ (\nu_2) \qquad (h)$$

$$CO_2^* \ (\nu_1) + N_2 \underset{\leftarrow}{\overset{k_i}{\rightarrow}} CO_2^{**} \ (\nu_2) + N_2 + 102 \ cm^{-1} \qquad (i)$$

Les molécules de N_2 et CO_2 sont couplées par la réaction (c) quasi-résonante ($\Delta E = 18 \ cm^{-1}$) et qui conduit à une thermalisation instantanée des populations n_a et n_b :

$$\frac{n_b}{M} = \frac{n_a}{N} \ E^{-\Delta E/k_B T}$$

Nous considérons qu'il y a N molécules d'azote , dont n_a dans v = 1 et M de CO_2 , dont n_b dans l'état 001.

Remarquons que le traitement du système N_2-CO_2 deviendra plus simple si nous négligeons le processus (a) , qui semble être très inefficace[340] . Le processus (i) est très rapide (qq ns)[341,342]. Cela nous permet de considérer les modes ν_1 et ν_2 constamment en équilibre quoique la désexcitation se fasse vraisemblablement par ν_2 . Si , en

plus , on suppose qu'il y a suffisamment de CO_2 pour que la thermalisation immédiate de ν_2 ait lieu ((g) et (h)) , on peut ne considérer que les processus aux taux suivants : k_b , k_c et k_d . Les réactions (e) et (f) sont plus près de la résonance et on pourrait s'attendre à ce qu'elles soient plus rapides que k_d . Jusqu'à présent , les expériences n'ont pas permis de trancher sur ce point et on dispose uniquement de valeurs pour k_d [336,343,344] .

En interprétant n_c comme le nombre de quanta de vibration dans ν_2 , les équationq d'évolution pour n_a , n_b et n_c s'écrivent ainsi [345]

$$\frac{d\, n_a}{dt} = k_c\, n_b\, N - k'_c\, n_a\, M \qquad (3.30a)$$

$$\frac{d\, n_b}{dt} = k'_c\, n_a\, M - (k_c + k_d)\, n_b\, N \qquad (3.30b)$$

$$\frac{d\, n_c}{dt} = 3\, k_d\, n_b\, N - k_b\, n_c\, N \qquad (3.30c)$$

Ces systèmes de trois équations différentielles linéaires du type

$$\frac{d\, X_1}{dt} = A_{11}\, X_1 + \ldots + A_{1n}\, X_n$$

$$\vdots$$

$$\frac{d\, X_n}{dt} = A_{n1}\, X_1 + \ldots + A_{nn}\, X_n$$

nous permet de chercher la solution exponentiel e^{-st} pour $X_1 \ldots X_n$

Avec notre déterminant

$$\begin{vmatrix} -k'_c M + s & k_c N & 0 \\ k'_c M & -(k_c + k_d)N + s & 0 \\ 0 & 3\, k_d N & -k_b N + s \end{vmatrix} = 0$$

on obtient l'équation quadratique pour s

$$s^2 - s\,[k'_c M + (k_c + k_d)\, N] + k'_c\, k_d\, NM = 0$$

qui donne deux racines et dont la solution "lente" est

$$s \simeq \frac{k'_c\ k_d\, N\, M}{k'_c M + (k_c + k_d)N} = \frac{k_d M}{\frac{M}{N} + \frac{k_c + k_d}{k'_c}} \qquad (3.31)$$

Etant donné que $M/N \ll 1$, on voit que n_a , n_b et n_c évoluent exponentiellement avec la constante de relaxation

$$\kappa = \frac{k'_c\, k_d}{k_c + k_d} M \qquad (3.32)$$

Avec les valeurs : $k_b \simeq 4 \times 10^{-15}$ s^{-1} cm^3 {346} , $k_c \simeq 5{,}4 \times 10^{-13}$ s^{-1} cm^3 {343} et $k_d \simeq 3{,}1 \times 10^{-15}$ s^{-1} cm^3 {336} et , en tenant compte du facteur de Boltzmann $k'_c = 0{,}914\ k_c$ on estime que

$$\kappa \simeq 0{,}9\, k_d\, M \qquad (3.33)$$

avec $k_c \gg k_d$. De l'éq.(3.33) il est évident que c'est le processus (d) qui détermine l'évolution des populations dans le mélange N_2-CO_2.

Rappelons ici que nous n'observons pas directement dans nos expériences l'évolution des niveaux mais la création de l'énergie de translation qui reflète les processus les plus lents .

Nous pouvons maintenant comparer la valeur obtenue par Roesser et coll.{336} : $k_d = 110$ torr^{-1} sec^{-1} avec notre $p\tau$ selon la réf.{336} et l'éq. (3.33)

$$p\tau = \frac{10^2}{0,9 \times 1,10 \times 7,60} = 13,3 \ \mu s \ atm$$

ce qui est en bon accord avec la mesure dans notre expérience :

$$p\tau = (14,2 \pm 1,5) \ \mu s \ atm$$

Soulignons encore le fait remarquable que le temps observé (éq. 3.33) ne dépend que de M , c'est-à-dire qu'il est indépendant de la pression totale . Par contre , l'excitation est proportionnelle à p .

d) Deutérium{361}

En considérant uniquement les processus V → T , le taux de création de l'énergie de translation donne directement le taux de désexcitation vibrationnelle . Cela est également vrai pour des processus V → R → T quand les transferts R → R où R → T sont bien plus rapides que la relaxation observée , ce qui semble être le cas dans nos expériences à la température ordinaire .

Pour les mélanges du deutérium normal avec des gaz monoatomiques , $k_{D_2\text{-}X}$ est obtenu directement à partir du temps de relaxation observé τ_{mes}

$$(\tau_{mes})^{-1} = N_{D_2} \ k_{D_2\text{-}D_2} + N_X \ k_{D_2\text{-}X}$$

où N_{D_2} et N_X indiquent le nombre des molécules par unité de volume .

Dans les mélanges avec des gaz diatomiques , la situation peut être plus compliquée à cause de la possibilité du transfert V → V . Cependant , étant donné la différence d'énergie considérable entre les niveaux v = 1 de D_2 et HD (ΔE = - 637 cm^{-1}) ou H_2 (ΔE = - 1168 cm^{-1}) et pour des mélanges contenant peu de HD ou H_2 (nous avons travaillé avec $C_{D_2} >>$ 0,75 où C_{D_2} indique la concentration du deutérium dans le mélange) , la correction due au transfert V-V devrait être négligeable . Toutefois , à cause de l'asphéricité de la molécule de HD (les niveaux de rotation présentent la possibilité de "fuite" V → V) , elle est probablement plus importante pour cette molécule que pour H_2 .

Le deutérium présente l'avantage d'être une molécule diatomique simple et l'étude sur ce gaz ainsi que sur ses mélanges permet d'aborder le problème des variations isotopiques .

Les résultats sont présentés dans le tableau 307 où nous comparons nos taux avec les valeurs expérimentales de $p\tau$ existantes .

$D_2 - D_2$, D_2 - HD et $D_2 - H_2$

Notre résultat pour le deutérium pur est en assez bon accord avec la valeur de Green et Hanckock[349] déduit par l'étude de la fluorescence infrarouge dans le mélange CO-D_2 . Nous n'avons pas trouvé de variation de $p\tau$ en fonction de la pression entre 20 et 60 atm. Les mesures expérimentales sont présentées sur la figure 313.

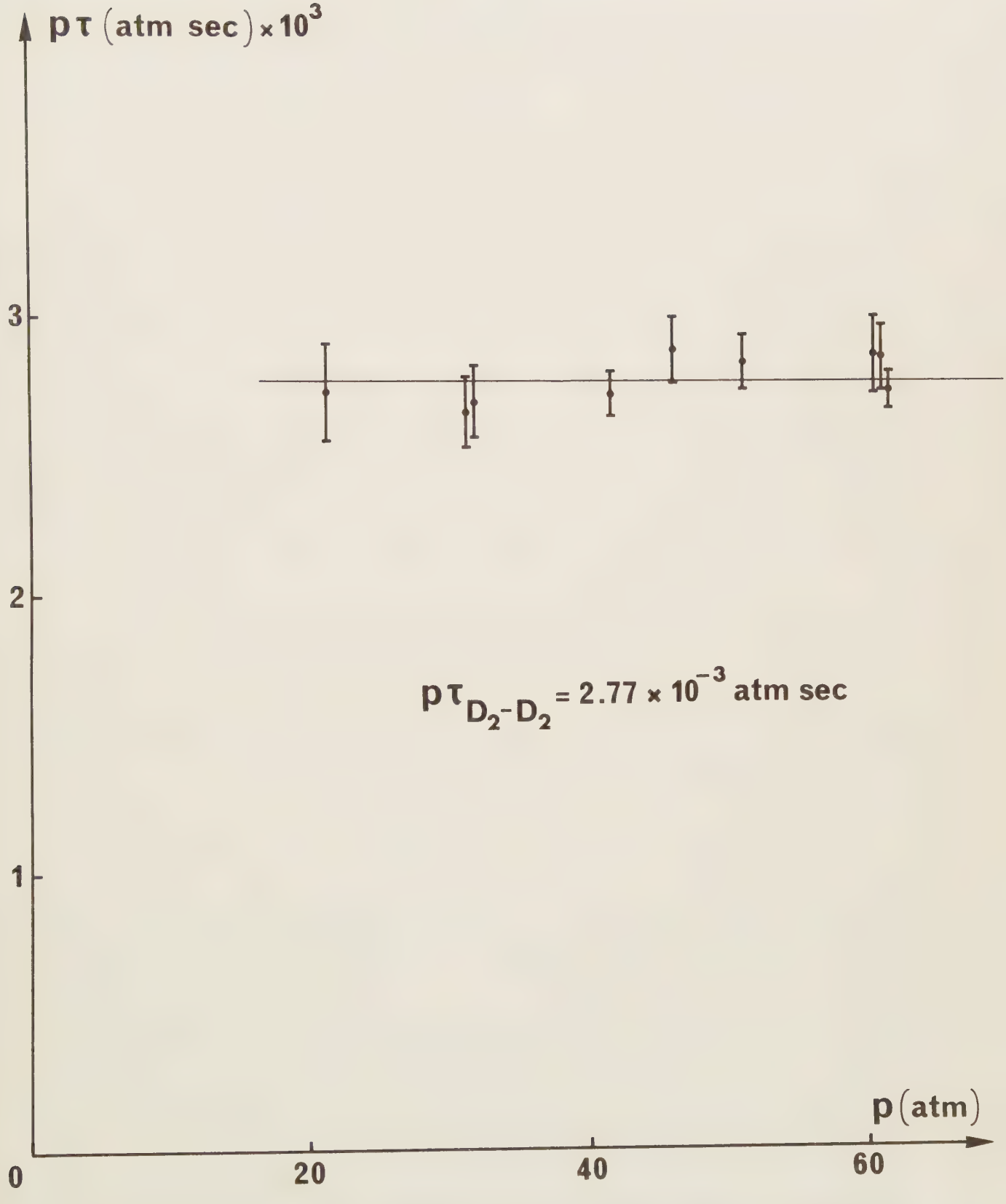


FIG. 313. Le produit pτ en fonction de la pression dans le deutérieum.

Système	Masse réduite	$p\tau$ [atm sec]		Notre travail	
		Théorie{347}	Autre travail expérimental	$p\tau$ [atm sec]	k [$sec^{-1} cm^3$
D_2-D_2	2,000	$2,13\times10^{-3}$	$(1,58\pm0,13)10^{-3}$ {348}	$(2,80\pm0,25)10^{-3}$	$(1,3\pm0,1)10$
			$(1,5\pm0,3)\ 10^{-3}$ {333}		
			$(2,15\pm0,5)\times10^{-3}$ {349}		
D_2-HD	1,715		$(2,59\pm0,66)10^{-4}$ {348}	$(3,85\pm0,45)10^{-4}$	$(9,7\pm1,0)10$
D_2-H_2	1,333	$1,28\times10^{-4}$	$(1,35\pm0,2)\times10^{-4}$ {348}	$(1,75\pm0,15)10^{-4}$	$(2,1\pm0,2)10$
D_2-^{3}He	1,715		$(1,56\pm0,16)10^{-3}$ {350}	$(1,45\pm0,55)10^{-3}$	$(2,6\pm1,0)10$
D_2-^{4}He	2,000		$(2,22\pm0,22)10^{-3}$ {350}	$(5,85\pm0,55)10^{-3}$	$(6,3\pm0,6)10$
D_2-Ar	3,636			$(9,1\pm0,9)\ 10^{-2}$	$(4,1\pm0,4)10$

TABLEAU 307 Résultats de relaxation vibrationnelle du deutérium

Dans la relaxation de D_2 par les isotopes de l'hydrogène nous observons une variation importante de k avec la masse du système

$$k_{D_2\text{-}H_2} \tilde{} 2\ k_{D_2\text{-}HD} \tilde{} 16\ k_{D_2\text{-}D_2}$$

La décroissance dans les taux de désexcitation du deutérium par les collisions avec les molécules de H_2 , HD et D_2 , démontre l'importance de la masse réduite dans le processus de relaxation vibrationnelle de D_2 à la température ambiante. Cette tendance a été également observée par Hopkins et Chen{348} dans leur étude sur les mélanges HCl avec les isotopes de H_2 . Notre valeur de $p\tau_{D_2\text{-}D_2}$ est cependant presque deux fois plus grande .

Les calculs tridimensionnels par la méthode de DW - Distorted Waves - (réf. {347} et les chapitres III.5d et III.6 de ce travail) des taux du transfert

V-T pour l'hydrogène et ses isotopes sont en assez bon accord avec nos résultats et reflètent d'une façon remarquable l'effet isotopique

$$\frac{k_{D_2-H_2}}{k_{D_2-D_2}} = 16,6$$

Ce rapport est presque identique à nos valeurs mesurées . Cela voudrait indiquer qu'à la température ambiante les transferts V → R ne jouent pas un rôle important dans la relaxation vibrationnelle du deutérium . Un autre argument , dans le même sens , pourrait être fourni par une théorie simple du transfert V → R [351] qui prévoit

$$k_{D_2-HD} > k_{D_2-H_2} > k_{D_2-D_2}$$

en contradiction avec l'expérience , qui donne

$$k_{D_2-H_2} > k_{D_2-HD} > k_{D_2-D_2}$$

La variation du temps de relaxation du deutérium en fonction de la concentration de l'hydrogène est montrée sur la figure 314 .

D_2 - ^3He , D_2 - ^4He et D_2 - Ar

Nous présentons sur la figure 315 la dépendance de $(p\tau)^{-1}_{mes}$ de la concentration de l'hélium 4 et l'argon dans le mélange avec D_2.

La relaxation du deutérium par les collisions avec les molécules de l'hélium subit l'effet isotopique considérable . Le taux augmente d'un facteur 4 en passant de ^4He à ^3He . Cela est en désaccord avec le travail de Hopkins et Chen [350] qui n'observent là qu'une petite variation et supposent l'existence du transfert V → R

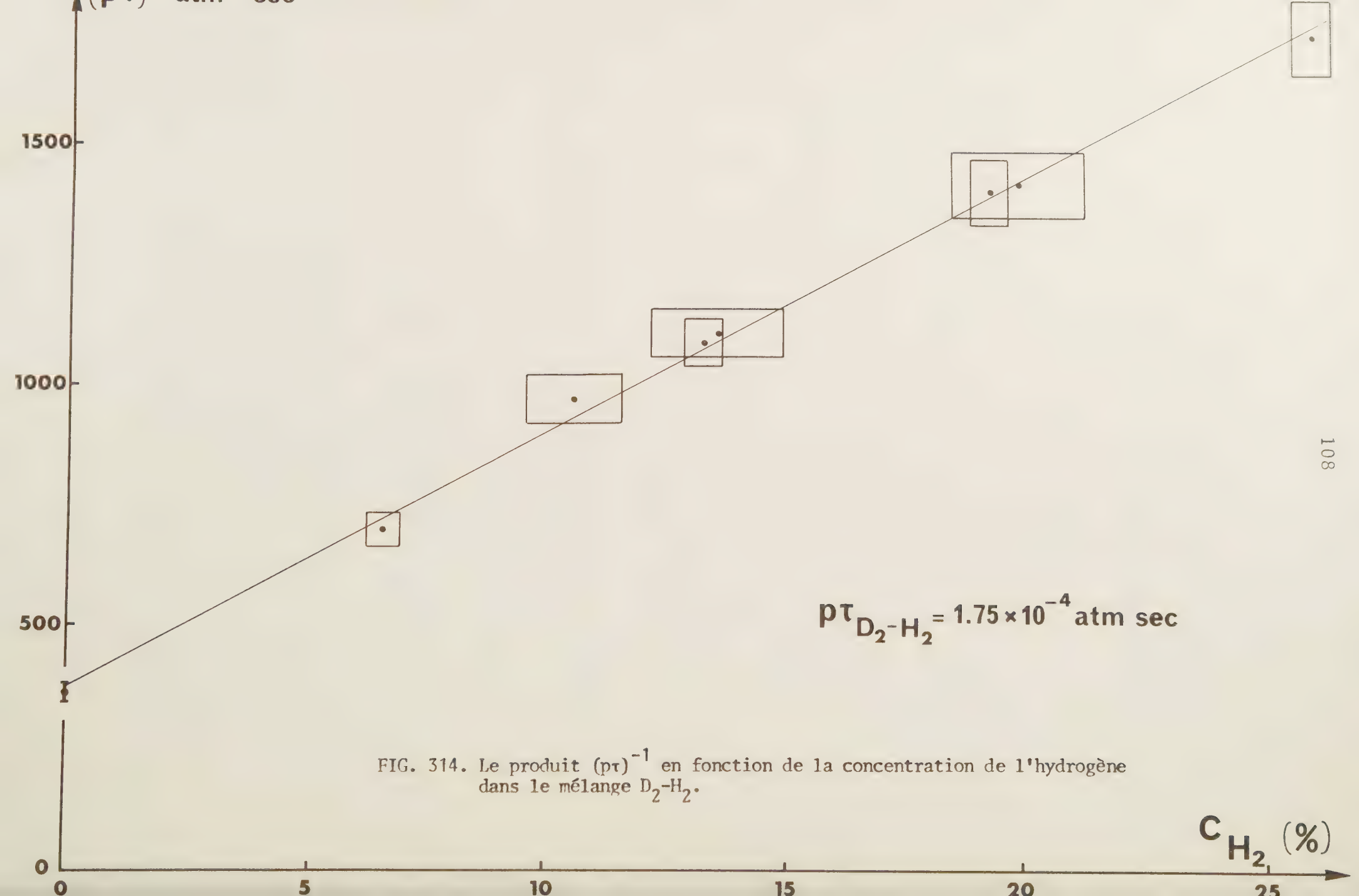


FIG. 314. Le produit $(p\tau)^{-1}$ en fonction de la concentration de l'hydrogène dans le mélange D_2-H_2.

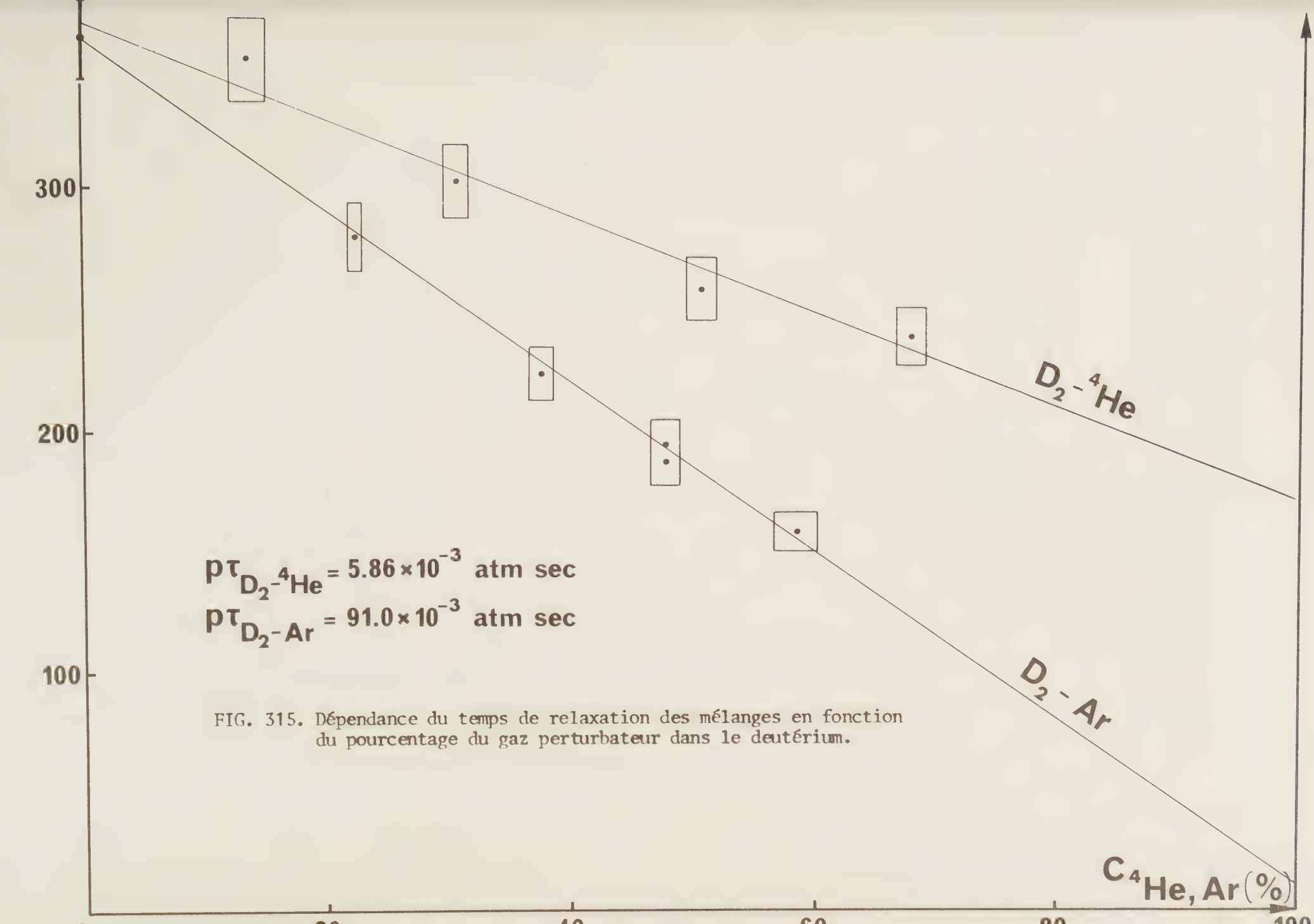


FIG. 315. Dépendance du temps de relaxation des mélanges en fonction du pourcentage du gaz perturbateur dans le deutérium.

dans ces mélanges . La différence entre les effets des masses dans la relaxation du deutérium par D_2 et HD et par ^4He et ^3He est aussi bien plus petite dans nos expériences , que celle donnée par Hopkins et Chen (tableau 308)

	Rapport	
	$p\tau D_2\text{-}D_2$ / $p\tau D_2\text{-}HD$	$p\tau D_2\text{-}^4He/p\tau D_2\text{-}^3He$
Notre travail	7,3	4,0
Hopkins et Chen {348 , 350}	6,1	1,4

TABLEAU 308

et encore une fois ne permet pas de conclure définitivement sur l'importance du transfert V → R dans la relaxation vibrationnelle de D_2-HD affirmée par les auteurs des réf.{348} et {350}.

Pour l'argon , nous trouvons comme prévu , un temps de relaxation très long . La molécule d'argon étant très lourde , elle se déplace lentement et ses chocs avec les molécules du deutérium sont peu efficaces .

e) Hydrogène deutéré

L'hydrogène deutéré nous a été fourni par le laboratoire du Professeur H.F.P. Knapp , Kammerlingh Onnes Laboratorium à Leiden . D'après l'analyse jointe , il contenait : HD > 96 % , $H_2 \simeq 3\%$ et $D_2 \simeq 1\%$. HD se décompose en H_2 et D_2 mais selon le fournisseur ce processus est très lent (quelques mois) , quoiqu'il dépende de la

matière avec laquelle le gaz se trouve en contact .

Nous n'avons pas pu effectuer nos expériences sur HD pur , qu'environ 5 semaines après la fabrication du gaz . Bien que notre valeur :

$$p\tau = (2,82 \pm 0,30) \times 10^{-4} \text{ atm sec}$$

soit en excellent accord avec celle de Hopkins et Chen{348} :

$$p\tau = (2,89 \pm 0,39) \times 10^{-4} \text{ atm sec}$$

obtenue par la méthode de fluorescence infrarouge dans le mélange HCl-HD , elle doit être traitée avec une certaine réserve . En effet, nos mesures répétées 3 semaines plus tard ont donné le résultat environ 30% plus court . Nous attribuons ce fait à la décomposition de HD dans nos conditions expérimentales .

Toutefois , l'expérience montrant , qu'à 300°K

$$k_{HD-HD} > k_{H_2-H_2} > k_{D_2-D_2}$$

($k_{H_2-H_2} = 9,75 \cdot 10^{-17}$ sec^{-1} cm^3 , réf {352}) , cela pourrait suggérer qu'une partie plus importante de l'énergie vibrationnelle de l'hydrogène deutéré est transférée à la rotation que dans le cas de l'hydrogène ou le deutérium pur . L'asphéricité du potentiel intermoléculaire de HD ainsi que l'étude par la fluorescence IR sur la relaxation vibrationnelle de l'état électronique $B^1\Sigma_u^+$ du HD{353} en mélange avec des gaz rares semblent confirmer cette hypothèse .

5. MESURES DU TEMPS DE RELAXATION VIBRATIONNELLE DE D_2-D_2 ET D_2-H_2 ENTRE 400 ET 50°K

a) Introduction

La relaxation vibrationnelle de l'hydrogène moléculaire et ses

isotopes (D_2 , HD) est d'un intérêt fondamental pour les études théoriques ainsi que pour les investigations expérimentales . Les raisons ne sont pas difficiles à comprendre : les molécules d'hydrogène sont les systèmes les plus simples avec le nombre minimum d'électrons et des noyaux permettant ainsi des calculs a priori du potentiel intermoléculaire . Elles présentent , en même temps , des variations isotopiques importantes qui facilitent l'étude de l'influence des paramètres tels que la masse réduite ou le quantum de vibration .

Les résultats expérimentaux aux hautes températures[354,355,356,357] varient selon la loi de Landau-Teller[358,359] et s'expliquent bien par la théorie colinéaire , unidimensionnelle avec le potentiel purement répulsif de Schwarz-Slavsky-Herzfeld[360] (SSH) . Il est évident que la comparaison entre l'expérience et la théorie devrait être la plus intéressante dans le domaine des basses températures où le puits du potentiel intermoléculaire influence considérablement la section efficace de désexcitation .

Nous avons entrepris l'étude expérimentale du temps de relaxation vibrationnelle du deutérium normal et du mélange nD_2-H_2 en fonction de la température entre 400 et 50°K[361,362] . Cette étude , avec celle de M-M. Audibert et coll. sur l'hydrogène[363] et ses mélanges avec l'hélium[364] permet d'apporter des éléments nouveaux dans les recherches théoriques sur les relaxations moléculaires .

Rappelons que notre méthode de mesures de τ est la seule , jusqu'à présent , à pouvoir être appliquée dans ce domaine des températures . Les méthodes acoustiques sont , en effet , pratiquement

inopérantes aux basses températures à cause de la faible valeur de chaleur spécifique c_p de l'hydrogène moléculaire . Quant aux techniques de fluorescence infrarouge , d'abord leur application est limitée à certaines molécules seulement et ensuite , aux très basses températures, les temps de relaxation étant très longs il faut travailler aux pressions plus élevées et la réabsorption infrarouge peut devenir très gênante .

b) Modification du dispositif expérimental

Afin d'étendre nos mesures de τ à la température ambiante au domaine entre 400 et 50°K , il était indispensable de modifier notre dispositif expérimental (figure 316).

Le colorant utilisé pour l'excitation du deutérium est 3,3' - diethyl - 2,2' - (4, 5, 4', 5' - dibenzo) thiatricarbocyanine iodide dissous dans le diméthylsulfoxide (DMSO) . La meilleure concentration de colorant pour l'excitation de D_2 correspond à la densité optique d $\simeq$ 1,0 - 1,2 cm^{-1} à 6943 Å (la longueur de la cuve à Brewster dans la cavité de laser à colorant est de 5 cm).

La lame "Dichrovex" de fabrication MTO réfléchit plus de 99% de la lumière produite par le laser à colorant (ω') et transmet environ 80% à 6943 Å (ω) . A l'aide de deux miroirs en or M_1 et M_2 (coefficient de réflexion R $\simeq$ 99%) les faisceaux des lasers à rubis et à colorant sont ensuite envoyés , suivant le même trajet , vers la cuve à gaz à température variable . Nous sommes obligés d'utiliser le système de la lame "Dichrovex" tout simplement à cause de l'encombrement spatial de notre expérience . La cellule rapide C_4 , muni de filtres appropriés , sert à détecter la diffusion anti-stokes créée par le battement des ondes ω et ω' : $(\omega + \omega') + \omega \rightarrow \omega_{AS}$.

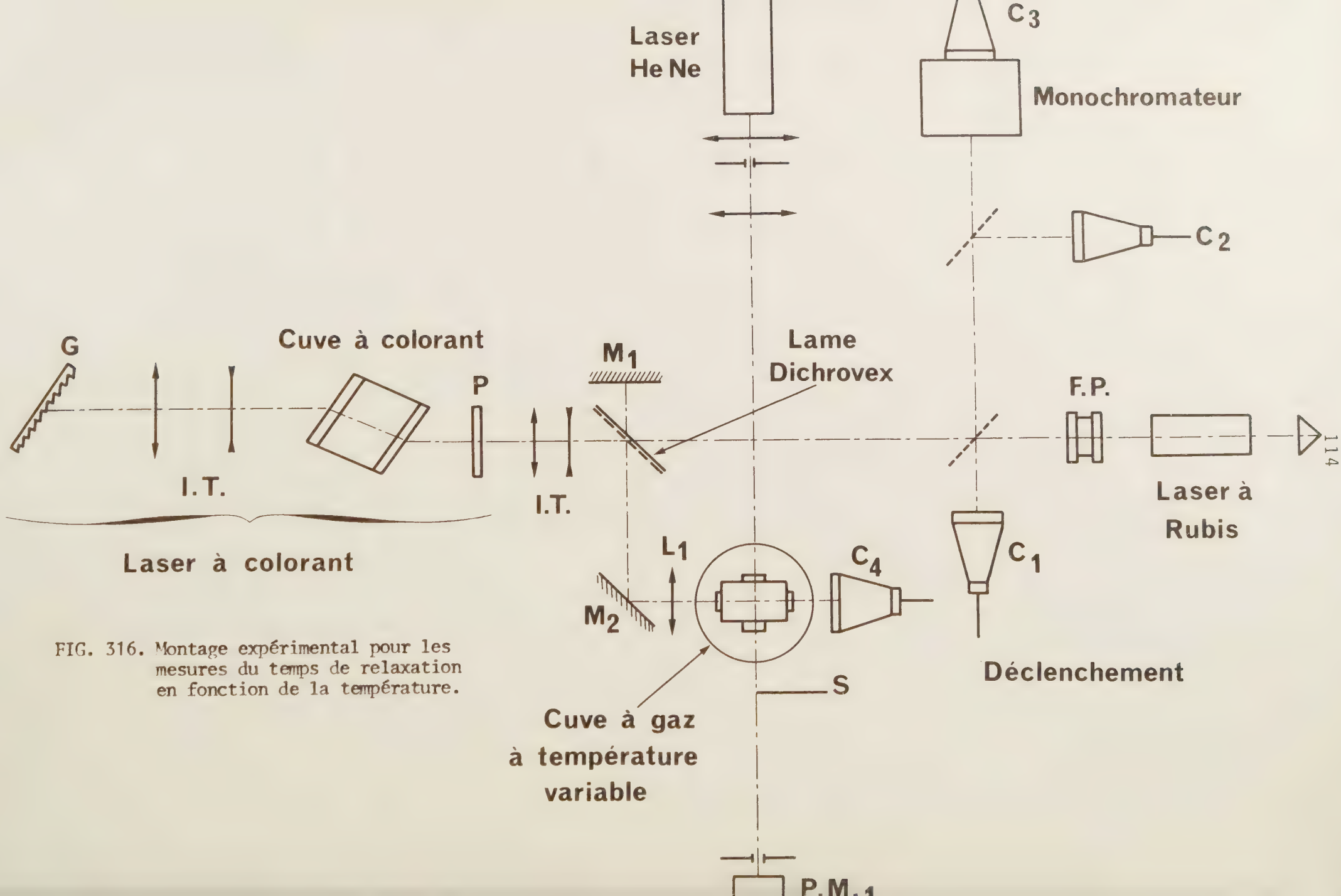


FIG. 316. Montage expérimental pour les mesures du temps de relaxation en fonction de la température.

La lentille L_1 est montée sur un dispositif permettant son déplacement horizontal le long de l'axe de propagation de la lumière. Cela change les dimensions de la zone sondée par le laser à gaz He-Ne (figure 317) et permet de réduire l'importance de la diffusion thermique ($\tau_{diff.th.} \sim d^2$) .

La cuve à gaz a subi des modifications les plus importantes . Elle a été placée dans une chambre (cloche) à vide ($\sim 10^{-4}$ atm) afin de maintenir une bonne isolation thermique . On peut la chauffer jusqu'à 500°K à l'aide de résistances électriques . Elle est entourée de tubes dans lesquels peut circuler soit l'azote soit l'hélium liquide. Elle peut , en principe , être refroidie à moins de 40°K.

La température dans la cuve est mesurée à plusieurs endroits différents avec des thermistances en platine (100Ω à 0°C) . Le réglage de température se fait par un système automatique de régulation ("Versapak" de Honeywell) qui commande l'ouverture et la fermeture d'une vanne électromagnétique . Celle-ci contrôle la circulation de l'azote ou de l'hélium liquide . La température peut être stabilisée et uniforme à mieux que $\pm$ 1°K au-dessus de 100°K et ~ $\pm$ 2°K autour de 50°K .

Les mesures de relaxation ont été effectuées 1/2 heure environ après la stabilisation de température dans la cuve et répétées plusieurs fois dans l'intervalle de 3 heures . Aucun changement dans les taux de désexcitation n'a été enregistré pendant cette période.

La pureté des gaz fournis par l'Air Liquide a été discutée dans le chapitre III.3.b . Les mélanges D_2-H_2 ont été préparés cette fois-ci par l'Air Liquide et deux concentrations différentes de

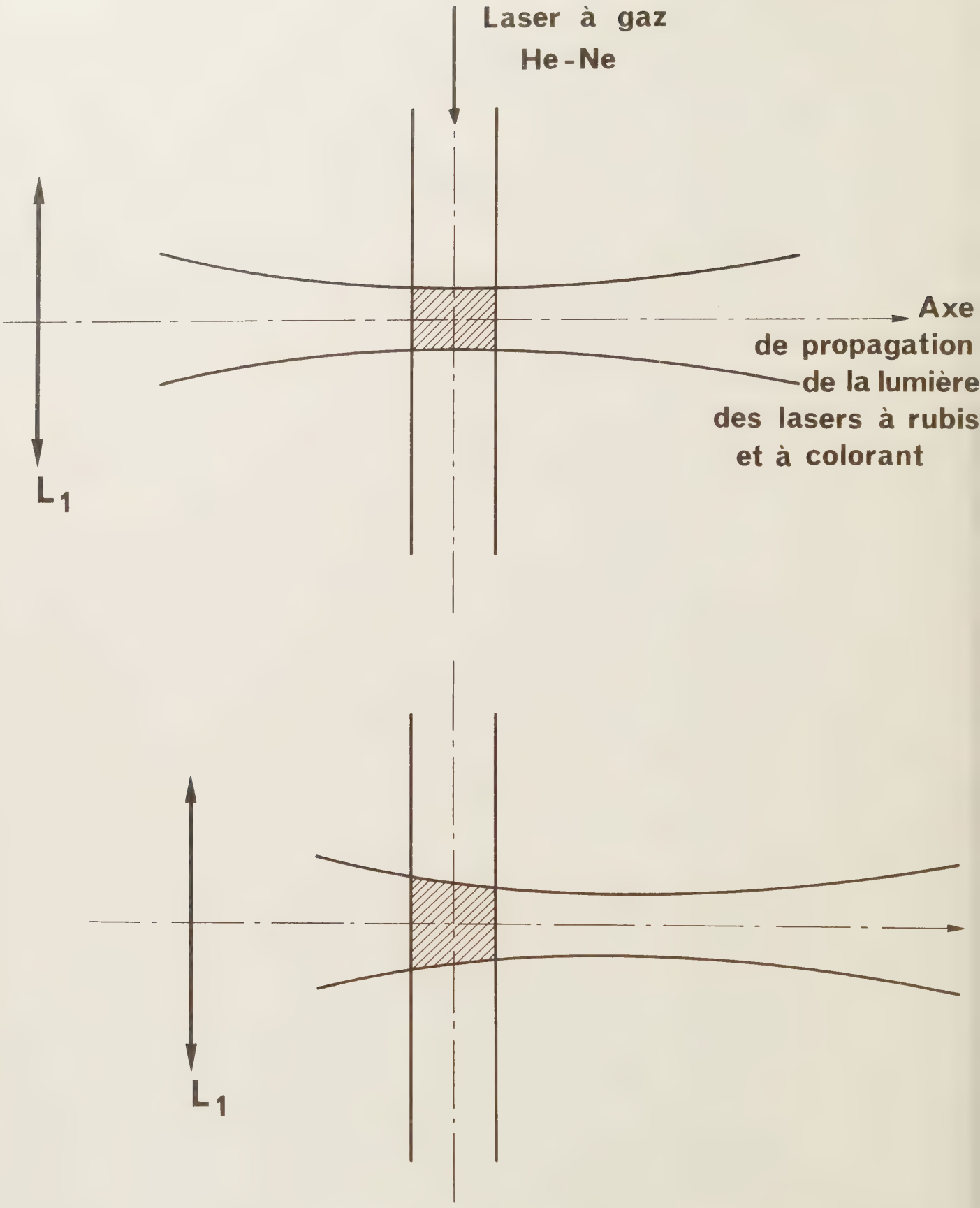


FIG. 317. Changement des dimensions de la zone sondée par le laser à gaz à l'aide de la lentille L_1 (cf. FIG. 316)

deutérium ont été étudiées : $C_{D_2} = 0,746$ et $C_{D_2} = 0,880$. Comme auparavant (cf.III.4.d) , nous avons travaillé avec la concentration de l'hydrogène volontairement basse pour éviter l'influence éventuelle de transfert V - V entre D_2 et H_2 ($\Delta E = - 1168\ cm^{-1}$).

c) Résultats expérimentaux

Les pressions , dans nos mesures de τ en fonction de T , étaient étendues entre 20 et 60 atm . Aux plus basses températures nous avons travaillé avec des pressions moins élevées . Des corrections du gaz réel données par le facteur de compressibilité{328} ont été introduites chaque fois quand c'était nécessaire . Rappelons que la pression et la température réduites pour le deutérium et l'hydrogène sont{365} :

D_2	$p_r = p/16,4$ atm	$T_r = T/38,4$	°K
H_2	$p_r = p/12,8$ atm	$T_r = T/33,1$	°K

Dans le mélange D_2-H_2 , la correction totale Z est calculée selon l'expression

$$Z = Z_{H_2} C_{H_2} + Z_{D_2} C_{D_2}$$

où C est la concentration du gaz dans le mélange .

Nous avons mesuré les temps de relaxation $\tau_{D_2\text{-}D_2}$ à 86°K pour plusieurs densités entre 80 et 155 amagat et nous les avons portés en fonction de la densité du gaz (figure 318) . Comme dans le cas de l'hydrogène pur{363} , nous avons trouvé , en tenant compte de la précision de l'expérience , une dépendance linéaire de τ^{-1} en fonction de ρ . L'absence de la dépendance quadratique indique que les collisions ternaires ne contribuent pas aux taux mesurés dans le domaine des densités étudiées . La même expérience à 62°K pour ρ entre

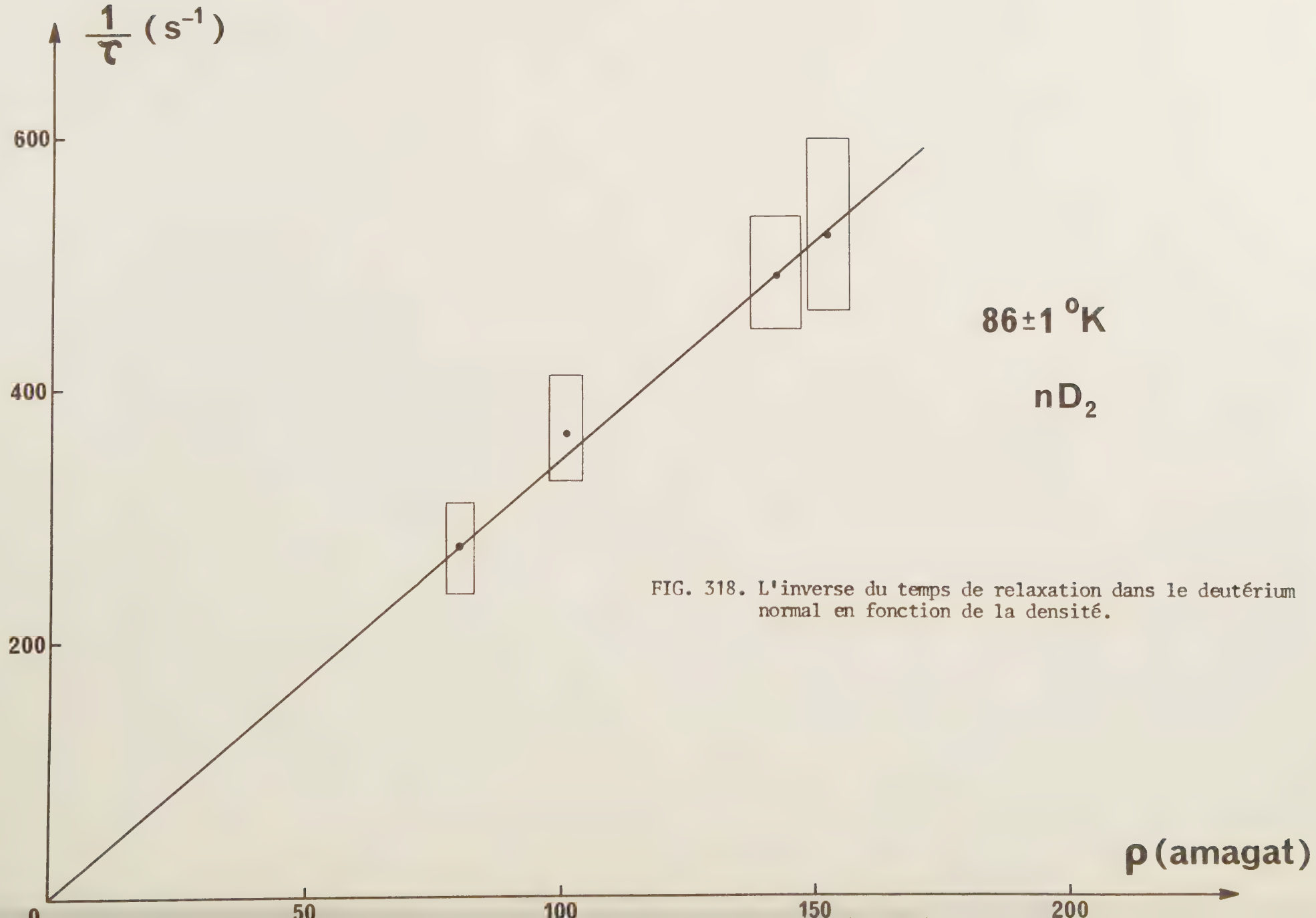


FIG. 318. L'inverse du temps de relaxation dans le deutérium normal en fonction de la densité.

120 et 185 amagat a donné un résultat semblable .

Nous présentons les valeurs de $p\tau$ directement observées dans nos expériences dans le tableau 309 pour le deutérium pur et dans le tableau 310 pour le mélange D_2-H_2 . Chaque valeur représente la moyenne d'au minimum une dizaine de mesures indépendantes . L'erreur est calculée sur la base de l'écart quadratique moyen pour τ et tient compte de la précision de lecture de la pression et de la température , ainsi que de leurs variations au cours de l'expérience. Etant donné qu'il est relativement difficile de stabiliser T à mieux que $\pm$ 1,5°K aux plus basses températures , l'erreur est plus importante dans ce domaine . Ajoutons encore , que la variation d'intensité d'excitation d'un facteur 2 n'a donné à 85°K aucune variation , dans la précision des mesures , du temps de relaxation . Cela confirme notre expérience à 300°K (cf. III.3.d) .

La variation du taux de désexcitation k_{10} du deutérium normal par nD_2 et nH_2 en fonction de $T^{-1/3}$ est tracée sur la figure 319 . Les résultats de l'hydrogène normal[363] sont présentés sur la même figure afin de permettre une meilleure comparaison et de faciliter la discussion . Les figures 320 et 321 montrent la dépendance de $\overline{\sigma}$ directement en fonction de la température pour nD_2 pur et nD_2-nH_2 . Sur les figures 322, 323 et 324 nous présentons la variation du temps de relaxation du deutérium en fonction de la concentration de l'hydrogène pour T = 296°K , 85°K et 53°K .

Kiefer et Lutz[354,355] ont mesuré les temps de relaxation de l'hydrogène et du deutérium aux températures au-dessus de 1000°K. Ils

T (°K)	$\frac{\Delta T}{T}$ (%)	$p\tau$ (atm sec)	$\frac{\Delta p\tau}{p\tau}$ (%)
400.0	0.1	$6.10\ 10^{-4}$	6.9
350.0	0.1	$1.19\ 10^{-3}$	7.6
297.5	0.2	$2.85\ 10^{-3}$	7.7
296.0	0.2	$2.87\ 10^{-3}$	6.6
242.0	0.2	$7.32\ 10^{-3}$	8.5
202.0	0.5	$1.53\ 10^{-2}$	4.6
152.5	0.7	$3.24\ 10^{-2}$	8.0
112.5	1.5	$6.09\ 10^{-2}$	11.6
86.5	1.7	$9.35\ 10^{-2}$	13.8
86.0	1.7	$8.80\ 10^{-2}$	12.8
85.0	1.2	$9.15\ 10^{-2}$	10.5
62.0	2.4	$1.25\ 10^{-1}$	22.4
61.5	2.8	$1.38\ 10^{-1}$	26.1
58.0	1.7	$1.21\ 10^{-1}$	11.6
55.0	2.9	$1.52\ 10^{-1}$	8.0
54.5	1.8	$1.39\ 10^{-1}$	23.8

Tableau 309 Résultats expérimentaux pour D_2-D_2

T (°K)	$\frac{\Delta T}{T}$ (%)	$p\tau$ (atm sec)	$\frac{\Delta p\tau}{p\tau}$ (%)
348.5	0.1	$1.27\ 10^{-4}$	17.3
296.0	0.2	$1.85\ 10^{-4}$	16.2
231.0	0.3	$4.53\ 10^{-4}$	14.9
178.5	0.6	$8.99\ 10^{-4}$	13.2
141.5	0.7	$1.68\ 10^{-3}$	20.5
110.0	1.3	$2.58\ 10^{-3}$	20.0
85.0	2.4	$3.55\ 10^{-3}$	19.6
53.3	3.8	$3.40\ 10^{-3}$	35.0

Tableau 310 Résultats expérimentaux pour D_2-H_2

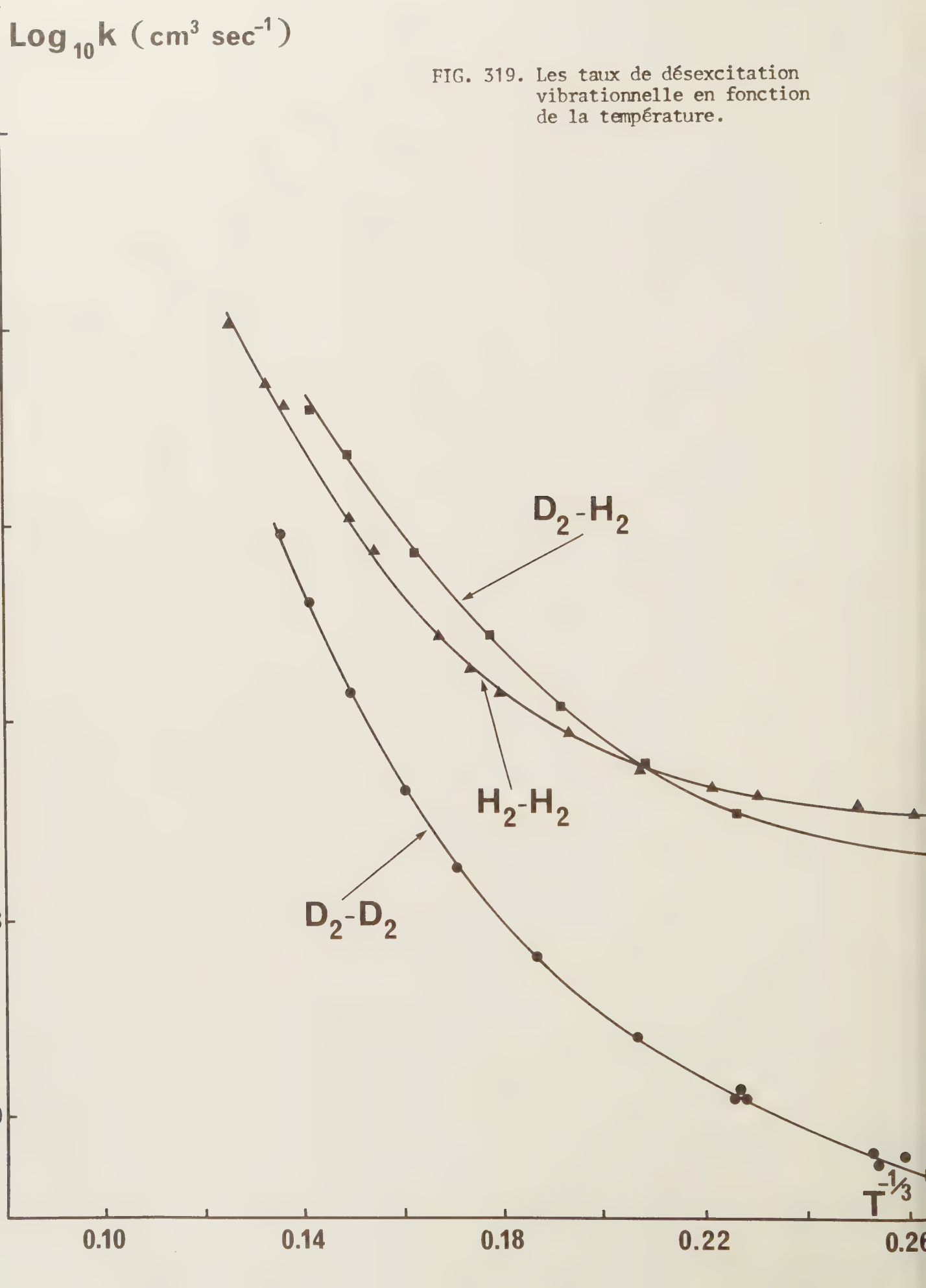


FIG. 319. Les taux de désexcitation vibrationnelle en fonction de la température.

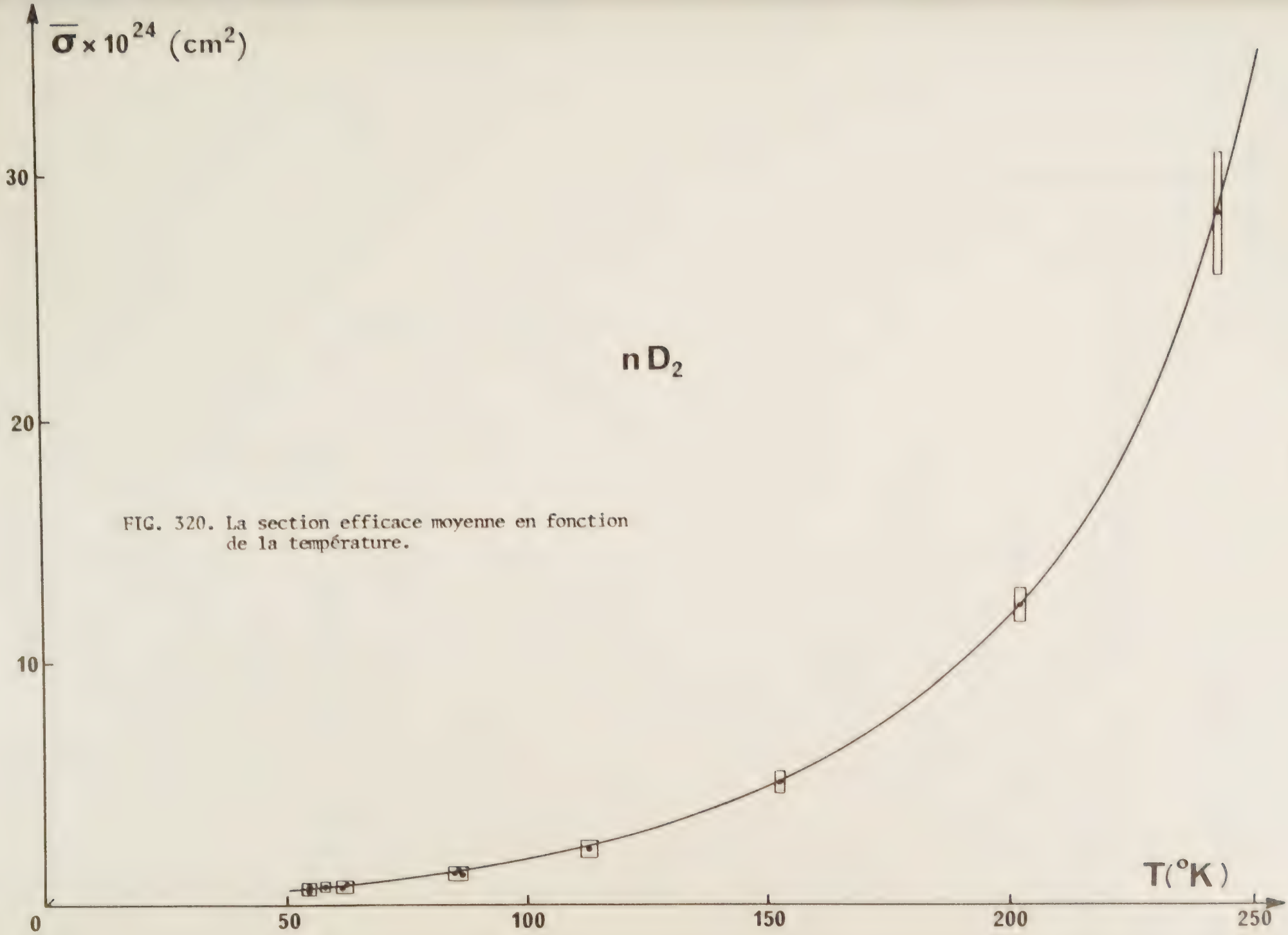


FIG. 320. La section efficace moyenne en fonction de la température.

FIG. 321. La section efficace moyenne en fonction de la température.

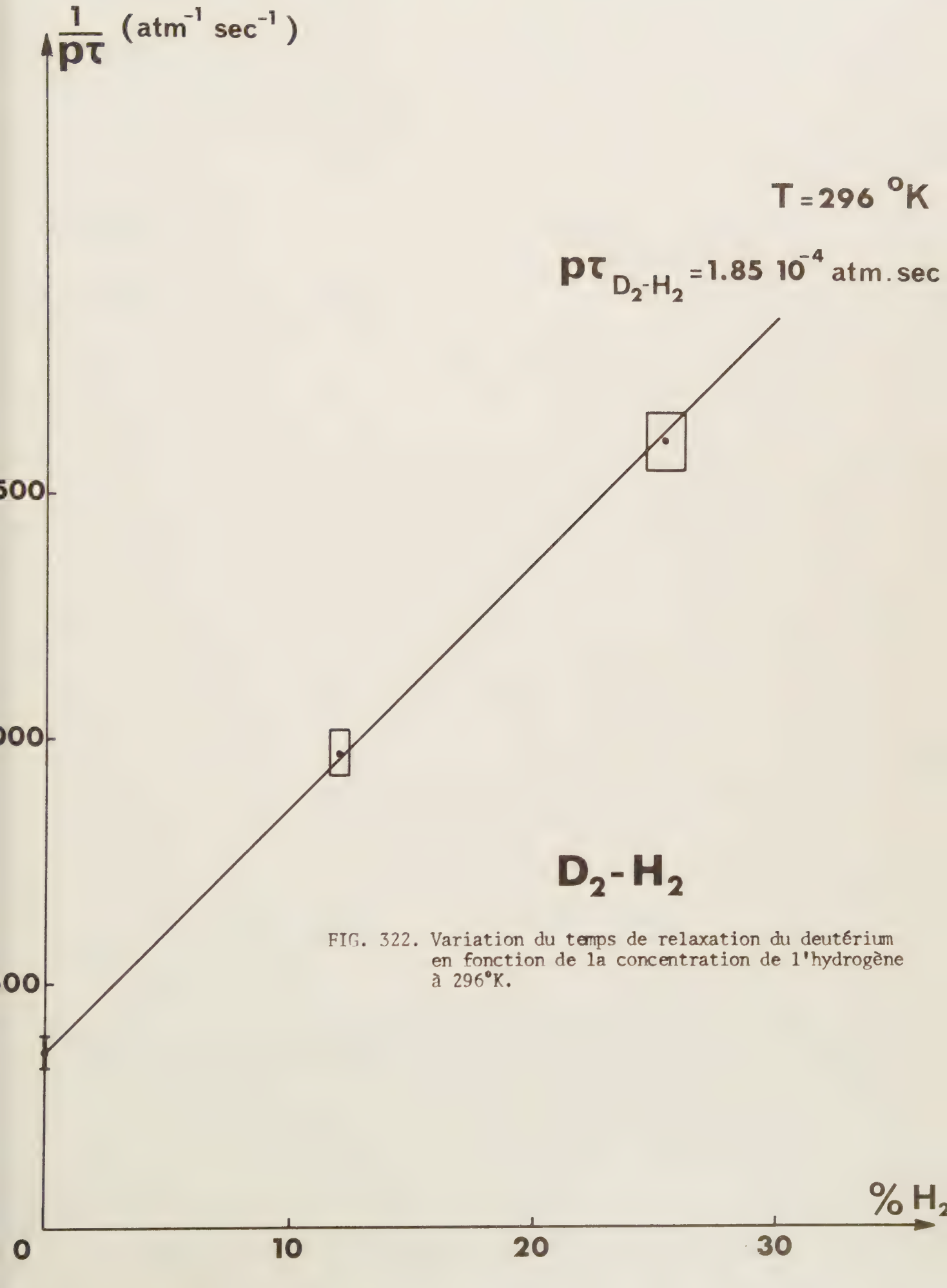


FIG. 322. Variation du temps de relaxation du deutérium en fonction de la concentration de l'hydrogène à 296°K.

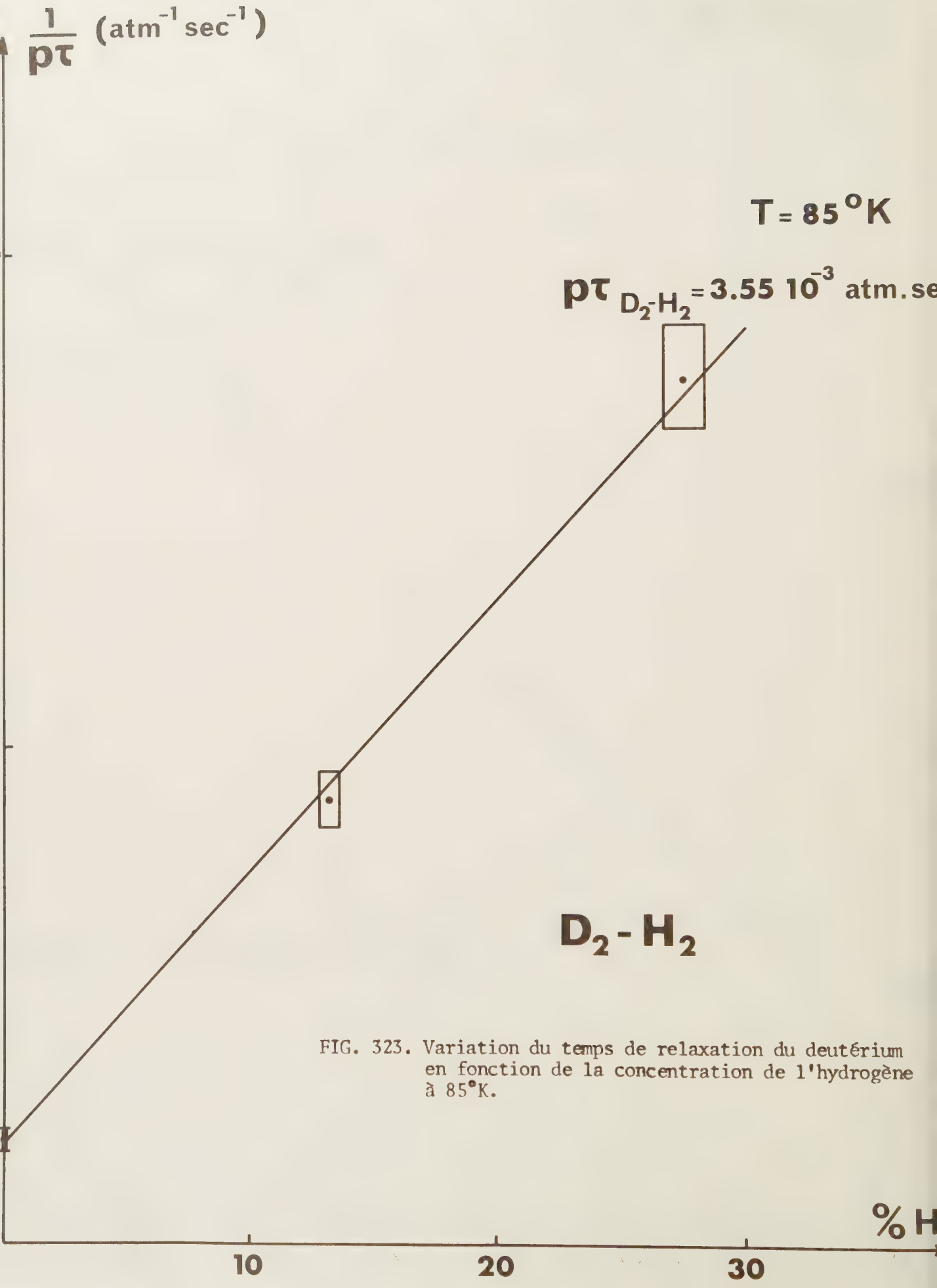


FIG. 323. Variation du temps de relaxation du deutérium en fonction de la concentration de l'hydrogène à 85°K.

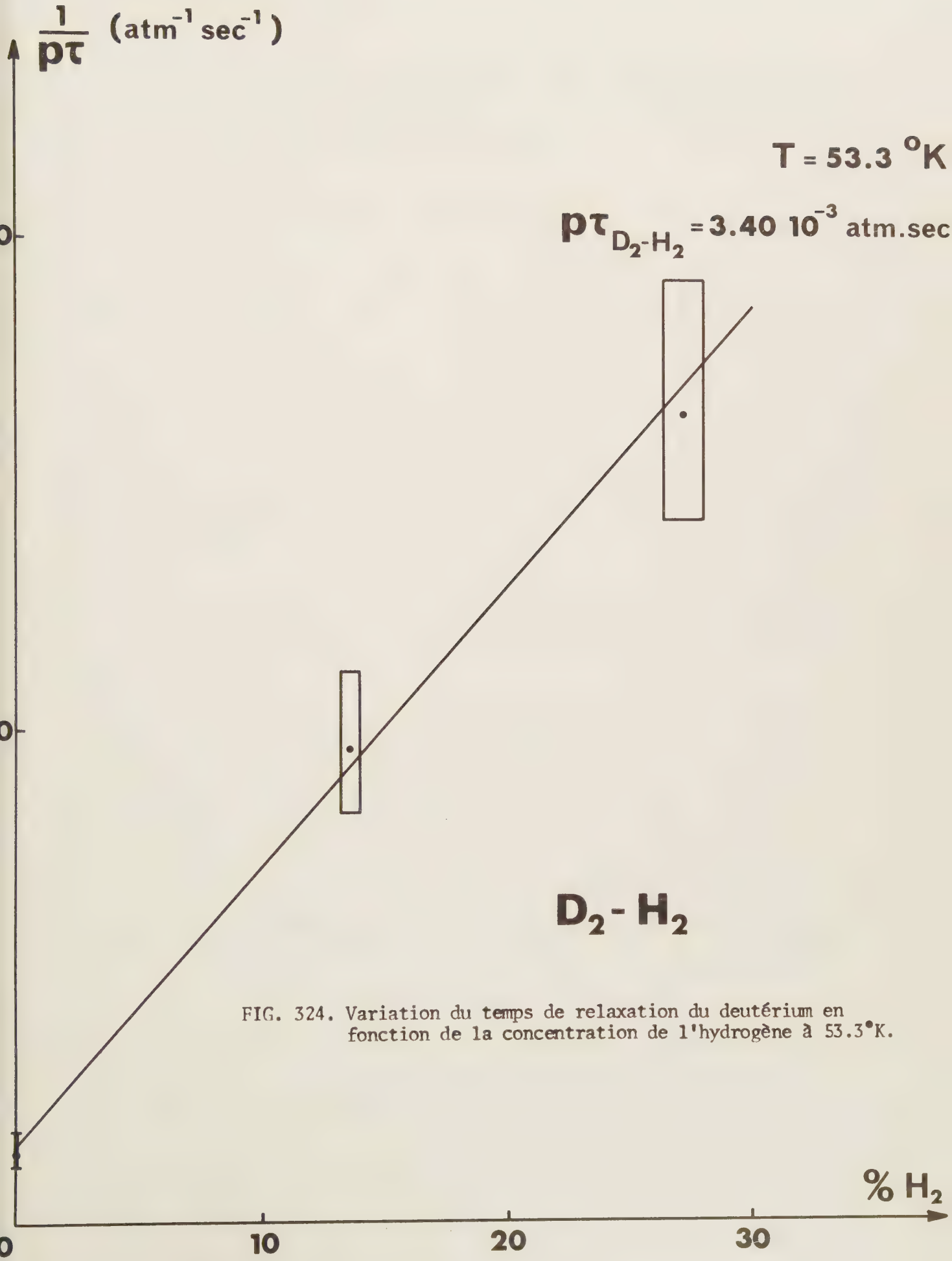


FIG. 324. Variation du temps de relaxation du deutérium en fonction de la concentration de l'hydrogène à 53.3°K.

donnent une équation empirique d'après laquelle on peut calculer $p\tau$ à 1000°K :

$$p\tau_{H_2\text{-}H_2} = 8.59 \times 10^{-6} \text{ atm sec}$$

$$p\tau_{D_2\text{-}D_2} = 1.70 \times 10^{-5} \text{ atm sec}$$

Leur equation contient le terme $\exp(aT^{-1/3})$, qui l'assimile à la variation de Landau-Teller

$$\log k = A - BT^{-1/3}$$

Les déviations de cette loi aux basses températures ont été largement discutées pour H_2-H_2 dans la réf.{363} où il a été démontré les insuffisances des théories colinéaires du type SSH, le caractère non-satisfaisant du potentiel purement répulsif appliqué dans ce cas et les approximations inadéquates $\hbar\omega >> \frac{1}{2} mv^2$ dans le domaine des basses énergies.

Nos résultats expérimentaux montrent, que pour T < 300°K, $k_{10}^{D_2\text{-}D_2}$ diminue plus vite avec la température que $k_{10}^{H_2\text{-}H_2}$. La différence atteint presque deux ordres de grandeur aux environs de 50°K. Cela est en contraste avec le comportement du taux du mélange $k_{10}^{D_2\text{-}H_2}$ qui ressemble plutôt à l'hydrogène qu'au deutérium. Dans le chapitre III.5.d nous tenterons d'expliquer les différentes variations des taux de désexcitation aux basses températures.

d) Considérations théoriques et discussion des résultats

L'analyse de nos résultats sera facilitée après la présentation de l'esquisse théorique du problème des collisions inélastiques {366, 367}.

Considérons une molécule BC excitée par collision avec un atome ou une molécule A. Le système des coordonnées qui permet d'éliminer le mouvement du centre des masses s'écrit[368] :

$$\vec{\rho} = \vec{r}_{BC}$$

$$\vec{r} = \vec{r}_A - (M_B \vec{r}_B + M_C \vec{r}_C) / (M_B + M_C) \qquad (3.34)$$

$$\vec{R} = (M_A \vec{r}_A + M_B \vec{r}_B + M_C \vec{r}_C) / (M_A + M_B + M_C)$$

$\vec{\rho}$ est la distance internucléaire de la molécule BC et décrit son mouvement (vibration ou rotation), $\vec{r}$ décrit la translation de la particule A par rapport au centre des masses de la molécule BC et $\vec{R}$ est la coordonnée du centre des masses du système A + BC.

Les masses réduites dans les coordonnées $\vec{\rho}$ et $\vec{r}$ sont , respectivement

$$M_i = M_B M_C / (M_B + M_C)$$

et $$M_e = M_A(M_B + M_C) / (M_A + M_B + M_C) \qquad (3.35)$$

Dans les cas où B = C et A = BC, $M_i = \frac{1}{2} M_C$ et $M_e = M_C$.

Bien que ce développement puisse être appliqué aux autres processus, nous sommes intéressés ici uniquement par les transitions concernant soit la translation soit la vibration. Pour une transition entre deux états 0 et i et sans tenir compte des transitions rotationnelles, l'énergie est conservée, si

$$\hbar(\omega_i - \omega_0) = (q_0^2 - q_i^2)\, \hbar^2 / 2M_e \qquad (3.36)$$

où q_i et q_0 correspondent aux énergies avant et après la collision ($q_j = \sqrt{2ME_j}/\hbar$).

Le potentiel intermoléculaire V du système A + BC peut être séparé en deux parties : potentiel non-perturbé V^0 et perturbé V' :

$$V = V(\vec{\rho}, \vec{r}) = V_i^0(\vec{\rho}, \vec{r}_0) + V_e^0(\vec{\rho}_0, \vec{r}) + V'(\vec{\rho} - \vec{\rho}_0, \vec{r}, \vec{\rho}_0) \qquad (3.37)$$

$V_i^0(\vec{\rho}, \vec{r}_0)$ désigne l'énergie potentielle interne de la molécule BC et est quantitativement connue à partir de données spectroscopiques. Pour le potentiel externe entre les atomes

$$V_e = V_e^0 + V' \qquad (3.38$$

on peut prendre des expressions du type, par exemple Morse[369]

$$V(x) = U_0 \left[e^{-2a(x-x_0)} - e^{-a(x-x_0)} \right] \qquad (3.39)$$

$V' << V_e^0$ est le potentiel de perturbation qui induit la transition. Nous montrons dans le chapitre III.6.b comment obtenir V' à partir de V_e^0.

Sans tenir compte du mouvement du centre de masse du système A + BC, l'hamiltonien total H s'exprime

$$H = H(\vec{\rho}, \vec{r}) = T_i(\vec{\rho}) + T_e(\vec{r}) + V_i^0(\vec{\rho}) + V_e^0(\vec{\rho}) + V'(\vec{\rho}, \vec{r}) \qquad (3.40)$$

où les termes d'énergie cinétique T sont

$$T_i(\vec{\rho}) = -(\hbar^2 / 2M_i)\nabla_\rho^2$$

et $$T_e(\vec{r}) = -(\hbar^2 / 2M_e)\nabla_r^2$$

En traitant V' comme une petite perturbation on peut écrire les états propres du système non-perturbé comme

$$\Psi = \sum_j \phi_j(\vec{\rho})\, \psi_j(\vec{r}) \qquad (3.41)$$

où $\Phi_i(\vec{\rho})$ et $\psi_j(\vec{r})$ sont des solutions, respectivement, de

$$\left(T_i(\vec{\rho}) + V_i^0(\vec{\rho}) - \hbar\omega_j\right) \Phi_j(\vec{\rho}) = 0 \qquad (3.42a)$$

et

$$\left(T_e(\vec{r}) + V_e^0(\vec{r}) - \hbar^2 q_j / 2M_e\right) \psi_j(\vec{r}) = 0 \qquad (3.42b)$$

les fonctions $\Phi_j(\vec{\rho})$ peuvent être considérées comme des fonctions d'onde d'oscillateur harmonique. Pour trouver $\psi_j(\vec{r})$, réécrivons (3.42b)

$$\left\{\nabla_r^2 + (2M_e / \hbar^2) \left[E - V_e^0(r)\right]\right\}\psi = 0$$

dans les coordonnées de symétrie sphérique où : $x = r \sin\theta \cos\phi$

$$y = r \sin\theta \sin\phi$$

$$z = r \cos\theta$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2} \right) +$$

$$+ \frac{2M_e}{\hbar^2} \left[E - V_e^0(r)\right]\psi = 0 \qquad (3.43)$$

en introduisant l'opérateur du moment angulaire dans les coordonnées sphériques

$$\hat{\ell}^2 = -\left(\frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}\right) \right)$$

l'éq. (3.43) devient

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{\ell}^2}{r^2} + \frac{2M_e}{\hbar^2} \left[E - V_e^0(r)\right] \right\}\psi = 0 \qquad (3.44)$$

La solution de (3.44) s'écrit sous la forme d'une série d'harmoniques sphériques

$$\psi = R(r)\, Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

et car,

$$\hat{\ell}^2 Y_{\ell m} = \ell(\ell+1)\ Y_{\ell m}$$

on obtient pour la fonction radiale R(r) :

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}R + \frac{2M_e}{\hbar^2}\left[E - V_e^0(r)\right]R = 0 \qquad (3.45)$$

Après la substitution $R(r) = \chi_\ell(r) / r$, l'éq. (3.45) est

$$\frac{d^2\chi_\ell}{dr^2} + \left[\frac{2M_e}{\hbar^2}\left(E - V_e^0(r)\right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]\chi_\ell = 0 \qquad (3.46)$$

On impose à la solution $\chi_\ell(r)$ la forme asymptotique{370}

$$\chi_\ell(r) \xrightarrow[r\to\infty]{} \frac{1}{q_j}\sin\left(q_j r + \delta_{j\ell} - \frac{\ell\pi}{2}\right), \qquad j = 0, i$$

où δ_j est le déplacement de la phase. En absence du champ, $\delta_\ell = 0$ partout, $\chi_\ell(r) \to 0$ si $r \to 0$. Pour $r = 0$, $\chi_\ell = 0$ si $V_e^0(0)$ est défini.

Nous voulons maintenant calculer le taux de désexcitation k_{10}. Ce taux peut être exprimé en fonction de la section efficace totale des collisions $\sigma_{10}(E)$:

$$k_{10}(T) = \left\langle\left(\frac{2E}{M_e}\right)^{1/2}\sigma_{10}(E)\right\rangle =$$

$$= \left(\frac{8}{\pi M_e}\right)^{1/2}\frac{1}{(k_B T)^{3/2}}\int_0^\infty \sigma_{10}(E)E\exp(-E/k_B T)dE =$$

$$= \bar{v}\,\bar{\sigma}_{10}(T) \qquad (3.47)$$

où $\langle\ \rangle$ indique la moyenne sur la distribution maxwellienne des vitesses(énergies

$\sigma_{10}(E)$, calculé d'après la théorie des perturbations, est considéré comme la somme des sections efficaces partielles $\sigma_{10}^{\ell}(E)$ qui correspondent aux collisions des molécules avec le moment angulaire orbital ℓ.

Nous allons nous appuyer dans nos considérations théoriques sur la méthode de Distorted Waves{366} qui pour la fonction d'onde de la collision inélastique approxime la fonction d'onde totale par une fonction correspondante à la diffusion élastique par le potentiel. Pour un potentiel sphérique d'interaction moléculaire V(r) et dans cette approximation de Distorted Waves où les fonctions d'onde ne sont pas planes mais distordues par le potentiel, $\sigma_{10}(E)$ est égal à :

$$\sigma_{10}(E) = \frac{\pi}{q_i^3 q_0} \left(\frac{4M_e}{\hbar^2}\right)^2 \sum_{\ell=0} (2\ell+1) \left| (\ell, 0|V_{01}'|\ell, i)\right|^2 \qquad (3.48)$$

q_i et q_0 correspondent, comme dans l'éq. (3.36) aux énergies avant et après la collision, M_e est la masse réduite et V_{01}' est l'élément de matrice du potentiel d'interaction entre les états initial et final d'oscillateur :

$$(\ell, 0|V_{01}'|\ell, i) = \int_0^{\infty} \chi_{\ell}^{*}(q_0 r)\, V'(r)\, \chi_{\ell}(q_i r)\, dr \qquad (3.49)$$

Si on se réfère à la forme asymptotique de $\chi_{\ell}(r)$ on voit, qu'en général, l'élément de matrice $(\ell, 0|V_{01}'|\ell,i)$ est une fonction rapidement décroissante de q_0-q_i. Ce fait détermine le comportement de $\sigma(E)$ qui décroit avac l'énergie. Par la relation (3.36) et avec ω_0-$\omega_1 = \omega_{10}$,

$$q_0 - q_i = \frac{2M_e\, \omega_{10}}{\hbar(q_0 + q_i)} \qquad (3.50)$$

et il est évident que la diminution de l'énergie de translation initiale

augmente la différence $q_0 - q_i$.

En première approximation, pour $E < \hbar\omega_{10}$ nous pouvons écrire que

$$\frac{d(q_0 - q_i)}{dE} \sim - \frac{dq_i}{dE} = - \left(\frac{M_e}{2\hbar^2 E} \right) \qquad (3.51)$$

d'où la conclusion que plus la masse réduite du système est grande, plus la variation de la section efficace σ_{10} en fonction de E devrait être importante. En conséquence, k_{10} varie aussi d'une façon plus prononcée avec T. Nous observons cela sur la figure 319 en comparant le comportement de $k_{D_2\text{-}D_2}(T)$ ($M_e = 2$) avec $k_{H_2\text{-}H_2}(T)$ ($M_e = 1$). Le croisement des taux de désexcitation de $k_{H_2\text{-}H_2}$ et $k_{D_2\text{-}D_2}$ ($M_e = 4/3$) aux basses températures pourrait également être expliqué par ce fait.

En descendant vers les températures de plus en plus basses q_i devient négligeable devant q_0 et l'expression (3.50) tend vers la valeur limite

$$\kappa = (2M_e \, \omega_{10} / \hbar)^{1/2}$$

Les calculs analytiques, par la méthode de DW, de la diffusion de l'onde S ($\ell = 0$), soit avec le potentiel exponentiel purement répulsif[371], soit avec la potentiel attractif du type Morse[372, 373], montrent que la section efficace $\sigma^{(0)}$ aux basses énergies est proportionnelle à $\exp(-\pi\kappa\alpha)$ où α est la longueur caractéristique du potentiel. D'après les résultats de nos calculs numériques par la méthode de DW (chapitre III.6), nous savons que la contribution de $\sigma^{(0)}$ est relativement peu importante dans le domaine des températures étudiées dans nos expériences. Toutefois, le résultat analytique suggère que les sections efficaces pour des petites valeurs de ℓ ainsi que σ_{total} seront sensibles aux variations du paramètre $\kappa\alpha$. Cette hypothèse est,

d'ailleurs, confirmée par nos calculs numériques (chapitre III.6.e).

Les valeurs de $\kappa\alpha$ sont présentées dans le tableau 311. Elles sont presque identiques pour les systèmes H_2-H_2 et D_2-H_2 pour lesquels les taux de désexcitation aux basses températures ont le même ordre de grandeur. $\kappa\alpha$ de D_2-D_2 se détache nettement et indique une différence considérable dans $k_{D_2\text{-}D_2}$, que nous observons, d'ailleurs, expérimentalement (figure 319).

Le comportement de k_{10} et σ_{10} aux basses températures pourrait être influencé par d'autres facteurs. Par exemple, l'existence des états liés ou métastables mène à l'effet de résonances orbitales {374, 375} qui provoque une augmentation de la valeur de la fonction d'onde dans la région du puits du potentiel. Cela donne lieu à une résonance dans la section efficace inélastique. Toutefois, nos calculs montrent que ces effets se situent, pour l'hydrogène, aux températures inférieures à 20°K. Nous allons les discuter plus en détail dans le chapitre III.6.f.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas parlé du problème de l'influence des niveaux de rotation pendant le transfert d'énergie vibrationnelle en fonction de la température.Les états rotationnels J du niveau fondamental vibrationnel v = 0 de l'hydrogène et du deutérium se divisent en deux ensembles de symétrie opposée. Le para-hydrogène (et ortho-deutérium) possède les spins nucléaires anti-parallèles et les états rotationnels symétriques (J = 0,2,4...). Dans l'ortho-hydrogène (et le para-deutérium) les spins sont parallèles et les états J anti-symétriques (J = 1,3,5...). La différence d'énergie entre J = 1 et J = 0 du niveau v = 0 pour l'hydrogène

	m $(10^{-24}g)$	$\hbar\omega_{10}$ (eV)	$\kappa\alpha$
H_2-H_2	1.66	0.516	9.10
D_2(exc)-H_2	2.21	0.371	8.91
D_2-D_2	3.32	0.371	10.92

Tableau 311. Différents paramètres moléculaires pour les systèmes en considération. La valeur de $\alpha = a^{-1} = 5.77 \times 10^{-9}$cm est celle de la réf. {368}

est 118,6 cm^{-1}. On pourrait donc se demander si notre transfert V → T n'est pas en fait un processus V → R du type :

$$H_2(v=1, J) + H_2 \rightarrow H_2(v=0, J+2n) + H_2 + \Delta E$$

ou

$$D_2(v=1, J) + D_2 \rightarrow D_2(v=0, J+2,) + D_2 + \Delta E$$

suivi d'un transfert R → R ou R → T très rapide. L'absence d'une théorie quantitative du transfert V → R valable aux basses températures ne nous permet pas d'évaluer exactement l'importance de la contribution des expressions ci-dessus à la section efficace.

Ainsi nous avons procédé à l'étude expérimentale du mélange ortho-para H_2 en fonction de la température entre 400 et 50°K et nous avons observé une différence dans la désexcitation vibrationnelle de l'ortho et para H_2 qui implique l'influence des niveaux rotationnels. La différence entre $k_{10}^{pH_2\text{-}pH_2}$ et $k_{10}^{oH_2\text{-}oH_2}$ commence à se manifester pour T < 200°K et atteint environ 40 % à T = 50°K avec $k_{10}^{oo} > k_{10}^{pp}$. Ces expériences{376}, faites en collaboration avec M.M. Audibert, R. Vilaseca et J. Ducuing ne seront pas discutées ici.

6. CALCULS NUMERIQUES TRI-DIMENSIONNELS DES TRANSFERTS D'ENERGIE VIBRATIONNELLE POUR L'HYDROGENE ET LE DEUTERIUM EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

a. Introduction

Une grande partie des résultats expérimentaux aux hautes températures peuvent être interprétés dans les cadres de la théorie SSH simplement en ajustant les facteurs de proportionnalité ou de potentiel. Les expériences dans le domaine des températures étudiées ici demandent des théories

quantiques tri-dimensionnelles plus élaborées. Une connaissance beaucoup plus précise du potentiel d'interaction moléculaire est aussi nécessaire.

Salkoff et Bauer[367] ont été les premiers à calculer par la méthode de DW[366] et dans l'approximation WKB[377] les sections efficaces pour l'excitation vibrationnelle dans l'hydrogène aux très hautes énergies (1000 - 4000°K), là où la probabilité de transition est très grande. Dans le cas où la probabilité de transition est petite (les vitesses de collision peu élevées), on peut utiliser l'approximation de DW au premier ordre : FODWA [378] (First Order Distorted Waves Approximation). Elle a été obtenue à l'origine par Jackson et Mott [379].

Rappelons ici très brièvement la base de cette méthode dans le cas d'un système à deux niveaux [366] . On considère que le potentiel d'interaction V_{01} est petit devant les éléments diagonaux V_{00} et V_{11}. Dans ces conditions la section efficace inélastique sera si petite que la fonction d'onde diffusée ψ_1 sera petite devant la fonction d'onde incidente ψ_0. Une bonne première approximation peut être obtenue par une solution des équations suivantes

$$(\nabla^2 + k_0^2 - V_{00})\,\psi_0 = 0 \tag{3.52}$$

$$(\nabla^2 + k_1^2 - V_{11})\,\psi_1 = V_{01}\psi_0 \tag{3.53}$$

avec les conditions asymptotiques de ψ_0 et ψ_1 :

$$\psi_0 \sim e^{ik_0 z} + \frac{1}{r} e^{ik_0 r} f_0(\theta,\Phi) \tag{3.54}$$

$$\psi_1 \sim \frac{1}{r} e^{ik_1 r} f_1(\theta, \Phi) \tag{3.55}$$

Pour que FODWA soit valable aux basses énergies, il faut qu'un paramètre de masses $M = \frac{\tilde{m}\gamma^2}{\mu}$ remplisse la condition $M < 1$ {379}. Pour une collision entre la particule A et la molécule BC, les définitions de $\tilde{m}$, γ et μ sont

$$\tilde{m} = \frac{m_A(m_B+m_C)}{m_A+m_B+m_C} \quad ; \quad \gamma = \frac{m_C}{m_B+m_C} \quad ; \quad \mu = \frac{m_B\, m_C}{m_B+m_C}$$

$\tilde{m}$ et μ correspondent aux définitions de M_e et M_i (éq. 3.35). Pour les systèmes homonucléaires (H_2-H_2, D_2-D_2), $M = 0.5$, pour les collisions D_2-H_2 avec l'excitation de D_2, $M = 0.33$. Il faut souligner que le problème de validité de FODWA par rapport à M a été étudié uniquement pour le moment angulaire $\ell = 0$.

Calvert {347} a calculé, par la méthode de FODWA, les temps de relaxation vibrationnelle pour l'hydrogène et ses isotopes entre 2000 et 300°K. Ses résultats relient très bien nos valeurs expérimentales pour D_2-D_2 aux environs de 300°K avec les expériences de Kiefer et Lutz pour $T > 1100$°K et prévoit correctement les variations isotopiques de l'hydrogène entre 300 et 500°K (figures 319 et327).

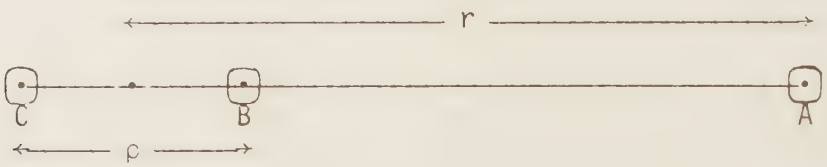
Jusqu'à présent il n'y a pas eu de valeurs théoriques concernant le transfert V-T pour H_2 et ses isotopes en-dessous de la température ambiante. Encouragés par les résultats de Calvert , nous avons décidé d'analyser numériquement, par la même méthode, les variations de la section efficace de désexcitation $\sigma_{10}(E)$ pour $T < 300$°K.

b. Potentiel intermoléculaire

Pour calculer $\sigma_{10}(E)$ (l'expression (3.48)), il nous faut choisir et connaître les paramètres du potentiel intermoléculaire V(r). Nous suivons Salkoff et Bauer {367} et Calvert {347} dans ce choix et prenons le potentiel de Morse {369} sous la forme (3.39) :

$$V(x) = U_0 \left[e^{-2a(x-x_0)} - e^{-a(x-x_0)} \right]$$

On suppose que l'interaction entre les molécules est formée par la somme des interactions du type Morse entre les atomes individuels avec les centres atomiques alignés :



En reprenant l'éq. (3.38) on obtient

$$V_e = V(r_{AB}) + B(r_{AC}) = V(r - \tfrac{1}{2}\rho) + V(r + \tfrac{1}{2}\rho) \qquad (3.56)$$

Cela écrit sous la forme (3.39) devient :

$$V_e = U_0 \left[e^{-2a(r-\frac{1}{2}\rho-x_0)} - e^{-a(r-\frac{1}{2}\rho-x_0)} + e^{-2a(r+\frac{1}{2}\rho-x_0)} - e^{-a(r+\frac{1}{2}\rho-x_0)} \right]$$

$$= U_0 \left[e^{-2a(r-x_0)} \left(\frac{e^{a\rho}+e^{-a\rho}}{2}\right) 2 - e^{-a(r-x_0)} \left(\frac{e^{\frac{a\rho}{2}}+e^{-\frac{a\rho}{2}}}{2}\right) 2 \right]$$

$$= 2U_0 \cosh\left(\frac{a\rho}{2}\right) \left[\frac{\cosh(a\rho)}{\cosh\left(\frac{a\rho}{2}\right)} e^{-2a(r-x_0)} - e^{-a(r-x_0)} \right]$$

$$= 2U_0 \frac{\left(\cosh\left(\frac{a\rho}{2}\right)\right)^2}{\cosh(a\rho)} \left[e^{-2a(r-x_0)} e^{\log A} - e^{-a(r-x_0)} \right] A$$

avec $A = \dfrac{\cosh(a\rho)}{\cosh\left(\frac{a\rho}{2}\right)}$

Finalement, au point $\rho = \rho_0$,

$$V_e^0 = U_e^0 \left[e^{-2a(r-d)} - e^{-a(r-d)} \right] \tag{3.57}$$

où

$$U_e^0 = 2U_0 \frac{\left(\cos h \left(\frac{a\rho_0}{2}\right)\right)^2}{\cos h \, (a\rho_0)}$$

et

$$d = x_0 + \frac{1}{a} \log \left[\frac{\cos h \, (a\rho_0)}{\cos h \left(\frac{a\rho_0}{2}\right)} \right]$$

Salkoff et Bauer obtiennent V'(r) à partir de (3.57) en calculant $dV_e^0/d\rho$ et trouvent :

$$V'_{BS} = U' a d\rho \left[e^{-2a(r-z)} - e^{-a(r-z)} \right] \tag{3.58}$$

où

$$U' = U_0 \frac{\left(\sin h \left(\frac{a\rho_0}{2}\right)\right)^2}{2 \sin h \, (a\rho_0)}$$

et $z = \frac{1}{a} \log \left[\frac{2 \sin h \, (a\rho_0)}{\sin h \left(\frac{a\rho_0}{2}\right)} \right] + x_0$

Les valeurs des différents paramètres du potentiel de l'hydrogène selon les calculs de Evett et Margenau {380} mais en accord avec les expériences de viscosité et 2ème coefficient viriel {381}, sont donnés dans le tableau 312

Paramètre	valeur
U_e^0	$4.18 \times 10^{-4}\ e^2/a_0 = 1.82 \times 10^{-14}$ erg
a	$0.916\ a_0^{-1} = 1.73\ \mathring{A}^{-1}$
ρ_0	$1.40\ a_0 = 0.74\ \mathring{A}$
d	$5.67\ a_0 = 2.99\ \mathring{A}$
$U'a\rho_{01}$	$5.87 \times 10^{-6}\ e^2/a_0 = 2.55 \times 10^{-16}$ erg
z	$6.87\ a_0 = 3.63\ \mathring{A}$

Tableau 312. Différents paramètres du potentiel utilisés dans la réf. {347}, {367} et dans nos calculs. La valeur U_e^0 correspond à 4ϵ ($\epsilon = 33°K$ est la profondeur du puits du potentiel).

Herzfeld et Litovitz {359} proposent une autre façon d'obtenir $V'(r)$. A cause d'une décroissance rapide de la force d'interaction entre A et B, V ne dépend de r que par la relation

$$r_A - r_B = r_A - r_{BC} - (r_B - r_{BC}) = r - \frac{m_C}{m_B + m_C}\,\delta\rho$$

où $\delta\rho$ est l'amplitude de la vibration de la molécule BC. Avec $\delta\rho \ll \rho$, r, on

peut développer

$$V(r - \alpha\delta\rho) = V(r) - \alpha\delta\rho \frac{dV}{dr} = V_e + V'$$

Pour les molécules diatomiques $\alpha = 1/2$, donc en utilisant V(r) selon Salkoff et Bauer,

$$V'_{HL} = - \alpha\delta\rho \frac{dV}{dr} = \delta\rho a U_e^0 \left[e^{-2a(r-r_0)} - e^{-a(r-r_0)} \right] \times \frac{1}{4} \qquad (3.59)$$

La comparaison avec l'éq. (3.58) et le tableau 312 montre que V'_{BS} est assez différent de V'_{HL}. Pour ce dernier, la position du O est à $r_0 = 3.39$ Å et $U' a\rho_{01} = 6.83 \times 10^{-16}$erg. Aux énergies élevées ($r \to 0$), $V'_{HL} = 1.17\ V'_{BS}$. Aux longues distances d'interaction ($r \to \infty$), $V'_{HL} = 1.77\ V'_{BS}$. La position minimum du potentiel ($\frac{dV'}{dr} = 0$) est à $r_{min}^{HL} = 3.79$ Å, tandis que selon Bauer et Salkoff elle est à $r_{min}^{BS} = 4.03$ Å. Les deux potentiels V'_{BS} et V'_{HL} sont tracés en fonction de r sur la figure 325. Dans la plupart de nos calculs nous avons utilisé V'_{BS} .

c. Méthode de calcul

Avant de calculer $\sigma_{10}(E)$ il faut intégrer l'équation radiale (3.46) afin de connaître $\chi_\ell(r)$. Cette équation peut s'exprimer sous la forme réduite

$$\frac{d^2y}{dr^2} = \left[F(r) - E\right]y \qquad (3.60)$$

où F(r) contient V(r) et le terme en $\ell(\ell+1)/r^2$. La fonction d'onde y(r) est obtenue en intégrant l'éq. (3.60) par la méthode de Numerov (voir l'Appendice II) sur l'ordinateur IBM 360/168.

Nous avons écrit en FORTRAN IV G le programme complet de calcul de $\sigma_{10}(E)$ et nous le présentons en entier dans l'Appendice III. Il opère selon

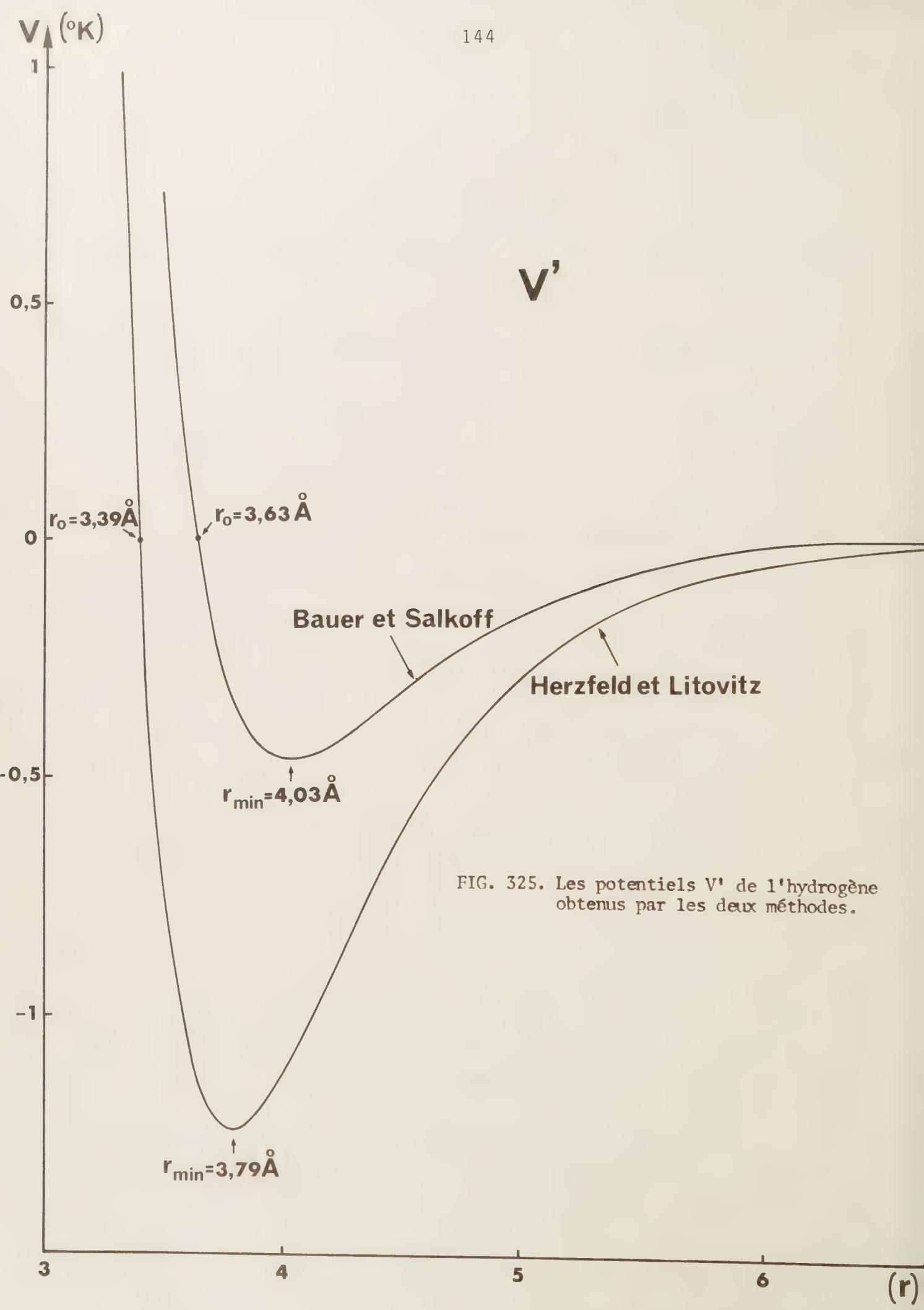


FIG. 325. Les potentiels V' de l'hydrogène obtenus par les deux méthodes.

le plan suivant :

1° calcul numérique de $V(r)$,

2° calcul numérique de $V'(r)$,

3° calcul de la fonction d'onde avant la collision,

4° calcul de la fonction d'onde après la collision,

5° normalisation de deux fonctions d'onde

6° calcul de $(\ell, 0|V'_{01}|\ell, i)$

7° calcul de $\sigma_{10}(E)$

L'intégration de $\bar{\sigma}(T)$, (cf. Ch. III.1.b) ne présente pas de difficultés et se fait à l'aide d'un programme indépendant. Les éléments de matrice sont calculés avec les fonctions d'onde déjà normalisées, par la méthode des trapèzes. L'intégration s'arrête sur une valeur r = FIN fixée à l'avance pour laquelle $V'(r)$ est suffisamment petite. Il a été vérifié qu'il n'y a pas de contribution significative à $(\ell, 0|V'_{01}|\ell, i)$ pour r > FIN. Après le calcul de la section efficace inélastique le résultat est réduit de 1/3. Cela représente la moyenne de $\cos^2\theta$ sur toutes les orientations des molécules participant dans les transitions vibrationnelles.

Nous avons constaté que les calculs des fonctions d'onde doivent être exécutés en DOUBLE PRECISION (16 chiffres significatifs). Notre valeur de pas d'intégration de l'éq. (3.60) a été $H = 10^{-3}$ Å. Le déplacement de l'origine d'intégration dans les calculs de RO = 0.0 Å à RO = 0.5 Å n'a pas eu d'influence sur les zéros des fonctions d'onde et les résultats définitifs σ_{10} à cause de l'importante valeur du potentiel dans cette région.

Afin de pouvoir obtenir $\bar{\sigma}(T)$ et par conséquent, $k_{10}(T)$ entre 1400 et 30°K, il faut connaître les sections efficaces σ_{10} en fonction de

de l'énergie allant de quelques °K à environ 20000°K. Le calcul, étant donné l'important nombre d'ondes partielles qui contribuent à σ_{10} totale, est long. Par exemple, l'éxécution de la version complète citée dans l'Appendice III prend presque 2 heures de temps de calcul sur IBM 370/168.

d. Résultats en fonction de T pour H_2 et ses isotopes

Les points communs entre les calculs de Calvert {347} et le nôtre sont : l'utilisation de FODWA et de la même méthode mathématique d'intégration (Numérov). Les différences, mise à part la région des températures, se trouvent : dans la façon de normaliser les fonctions d'onde, dans les calculs des éléments de matrice $(\ell, 0|V_{01}|\ell, i)$ et surtout dans le fait que Calvert calcule les sections efficaces d'excitation $\sigma_{01}(E)$, tandis que nous calculons directement la désexcitation $\sigma_{10}(E)$.

En utilisant la loi de réversibilité microscopique {382}

$$\sigma_{10}^{(\ell)}(E) = \frac{E + E_t}{E} \sigma_{01}^{(\ell)} (E + E_t) \qquad (3.61)$$

où E_t indique l'énergie du seuil (par exemple, pour H_2, E_t = 0.516 eV), nous avons pu comparer nos résultats entre 1400 et 300°K avec ceux de Calvert. L'accord peut être considéré comme excellent car les valeurs numériques varient en moyenne d'environ ± 5 % seulement. Les différences pourraient être attribuées au fait que Calvert effectue ses calculs pour ℓ pairs uniquement et interpole les valeurs de σ_{01} pour ℓ impairs.

Le tableau 313 contient nos valeurs de $\bar{\sigma}_{10}$ pour quelques températures,

pour les trois systèmes étudiés : H_2-H_2, D_2-D_2 et D_2-H_2 (l'excitation de D_2). Le potentiel de Morse

T(°K)	$\bar{\sigma}$ (cm^2)		
	H_2 - H_2	D_2 - D_2	D_2 - H_2
30	$3.71\ 10^{-23}$	$1.01\ 10^{-24}$	$7.02\ 10^{-23}$
40	$3.72\ 10^{-23}$	$1.14\ 10^{-24}$	$7.50\ 10^{-23}$
50	$3.89\ 10^{-23}$	$1.35\ 10^{-24}$	$7.84\ 10^{-23}$
70	$4.57\ 10^{-23}$	$2.00\ 10^{-24}$	$9.86\ 10^{-23}$
100	$6.32\ 10^{-23}$	$3.78\ 10^{-24}$	$1.49\ 10^{-22}$
120	$8.00\ 10^{-23}$	$5.77\ 10^{-24}$	$1.98\ 10^{-22}$
150	$1.14\ 10^{-22}$	$1.06\ 10^{-23}$	$3.02\ 10^{-22}$
200	$1.99\ 10^{-22}$	$2.61\ 10^{-23}$	$5.79\ 10^{-22}$
300	$5.60\ 10^{-22}$	$1.13\ 10^{-22}$	$1.74\ 10^{-21}$
400	$1.32\ 10^{-21}$	$3.60\ 10^{-22}$	$4.28\ 10^{-21}$
500	$2.70\ 10^{-21}$	$9.27\ 10^{-22}$	$9.06\ 10^{-21}$
600	$4.98\ 10^{-21}$	$2.00\ 10^{-21}$	$1.66\ 10^{-20}$
800	$1.36\ 10^{-20}$	$6.89\ 10^{-21}$	$4.45\ 10^{-20}$
1000	$3.02\ 10^{-20}$	$1.78\ 10^{-20}$	$9.59\ 10^{-20}$
1400	$1.00\ 10^{-19}$	$7.09\ 10^{-20}$	$2.97\ 10^{-19}$

Tableau 313.- Résultats des calculs pour H_2-H_2, D_2-D_2 et D_2(exc.)-H_2.

avec les paramètres du tableau 312 y a été utilisé. A titre d'exemple, la dépendance de σ_{10} en fonction de l'énergie exprimée en °K pour H_2-H_2 est tracée sur la figure 326. Le comportement de σ_{10} aux très basses énergies (E < 20°K) pour H_2-H_2 ainsi que pour D_2-D_2 sera discuté dans le chapitre III.6.f.

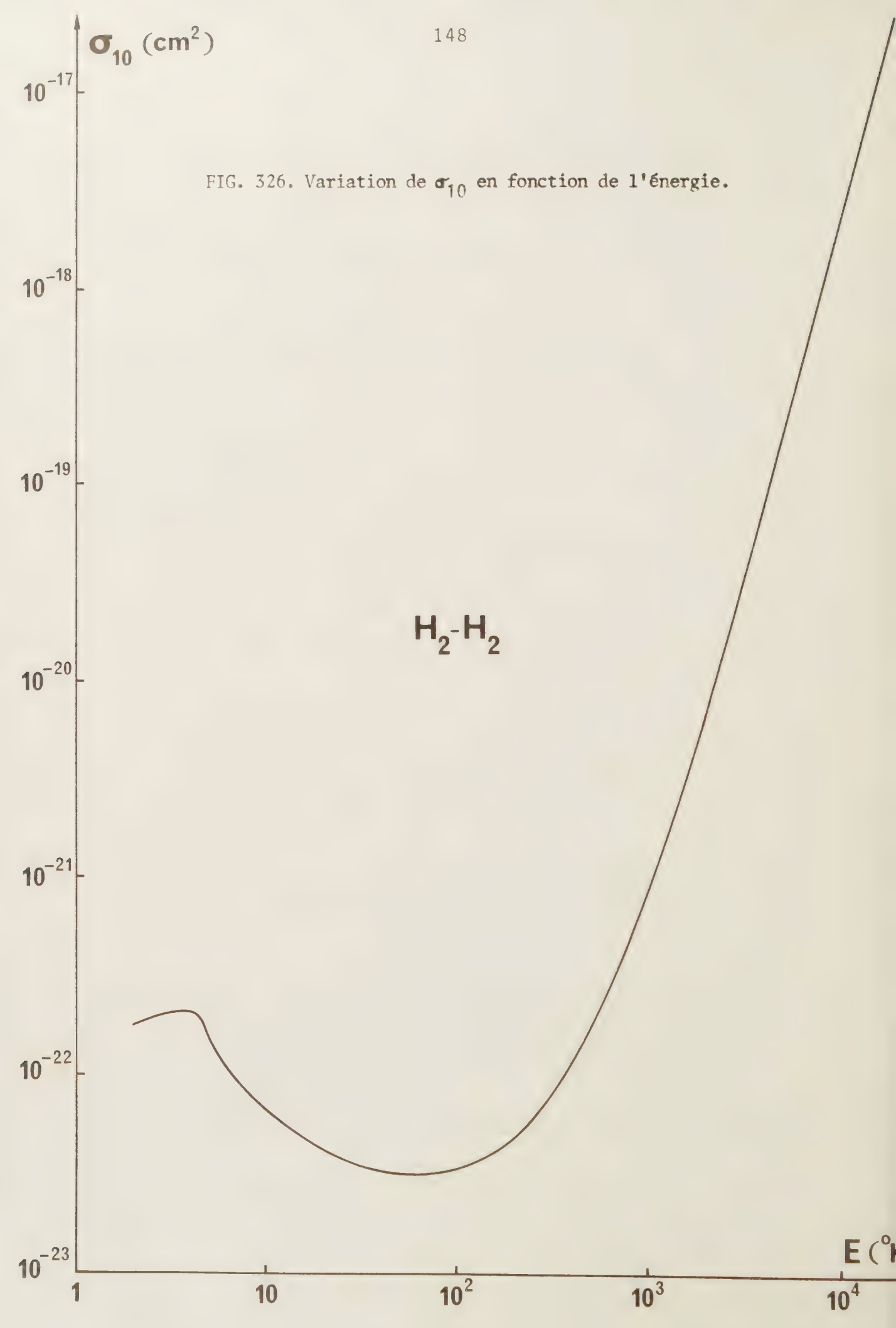


FIG. 326. Variation de σ_{10} en fonction de l'énergie.

Nous avons tracé sur la figure 327 la variation de k_{10} en fonction de $T^{-1/3}$. Les résultats sont comparés aux valeurs expérimentales existantes. On peut constater l'excellent accord entre la théorie selon FODWA et l'expérience aux hautes températures. La variation de log k_{10} est conforme dans ce domaine, à la loi de Landau-Teller et linéaire avec $T^{-1/3}$. Bien que le rapport isotopique $k_{D_2-H_2} : k_{H_2-H_2} : k_{D_2-D_2}$ soit correctement prévu par les calculs à 300°K, ainsi que les valeurs absolues, la courbure de la fonction théorique n'est pas en accord avec ses expériences à cette température. L'accord est moins bon pour T < 300°K mais on observe une tendance à l'amélioration aux alentours de 50°K. Les valeurs théoriques pour D_2-H_2 ne sont pas portées sur la figure 327 mais disons tout de suite que les calculs ne montrent pas de croisement observé expérimentalement entre les courbes $k_{D_2-H_2}$ et $k_{H_2-H_2}$. D'ailleurs, malgré la même tendance générale l'accord entre la théorie et l'expérience est un peu moins bon dans le cas de D_2-H_2.

Il est difficile d'attribuer une importance particulière à l'accord théorique et expérimental dans la valeur absolue de k_{10}. La correction de 1/3 due au facteur stérique pour un potentiel symétrique sphérique, pourrait être discutable. Le choix des paramètres du potentiel de Morse a été probablement heureux. Nous discuterons, dans la partie ultérieure de ce chapitre, l'importante influence sur σ_{10} des différents paramètres du potentiel intermoléculaire.

Afin de se rendre compte de l'influence de la forme du potentiel même, nous avons effectué les calculs pour H_2-H_2 avec le potentiel exp-6 {383} donné par Alexander {384} pour la géométrie colinéaire (r en Å) :

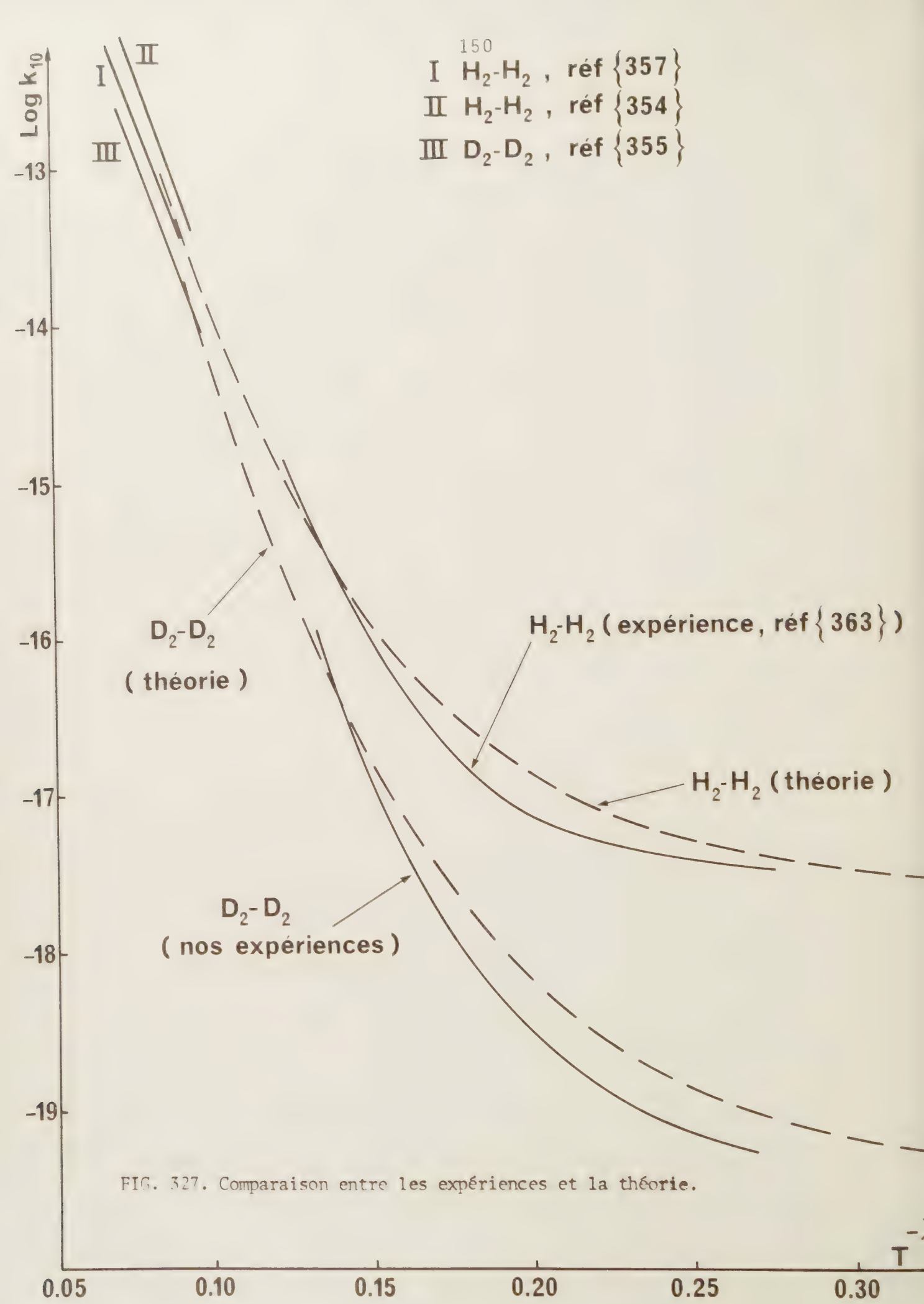


FIG. 327. Comparaison entre les expériences et la théorie.

$$V(r) = 5.916 \times 10^{-9}\, e^{-4.1952r} - 1.516 \times 10^{-11} r^{-6} \text{ (erg)} \qquad (3.62)$$

V'(r) a été obtenu par la méthode de Herzfeld et Litovitz où nous avons pris $\delta\rho = 0.0867$ Å de Salkoff et Bauer {367}. On voit sur la figure 328 qu'il y a un écart beaucoup plus important en valeur absolue entre l'expérience et le calcul. On remarque aussi que l'utilisation du potentiel en r^6 aux longues distances ne change pas radicalement le comportement de k_{10} aux basses températures. A titre de comparaison, nous avons tracé sur la même figure le potentiel de Morse selon Bauer et Salkoff avec V' calculé d'après la méthode de Herzfeld et Litovitz.

e. Influence des différents paramètres sur la section efficace de désexcitation σ_{10}.

Contribution de ℓ.

Les sections efficaces partielles de l'hydrogène en fonction de la valeur du moment angulaire ℓ pour quelques énergies sont tracées sur la figure 329. On voit que la contribution maximum pour E = 20 000°K provient de $\ell = 17$. Cela prouve qu'il faut sommer σ_{10} sur beaucoup d'ondes partielles. Aux basses énergies, les sections efficaces de ℓ faible contribuent de façon prédominante. Ainsi à 70°K, 80% de contribution provient de $\ell < 4$ et la totalité de $\ell < 7$. A 30°K, la totalité de σ_{10} est contenue dans $\ell < 5$. Nous allons encore revenir sur ce sujet et discuter plus en détail le comportement des sections efficaces en fonction de ℓ pour E < 20°K.

Variation de la pente et du puits du potentiel

Le potentiel intermoléculaire est difficile à connaître très précisément. Il est intéressant de voir quelle est l'influence sur les sections

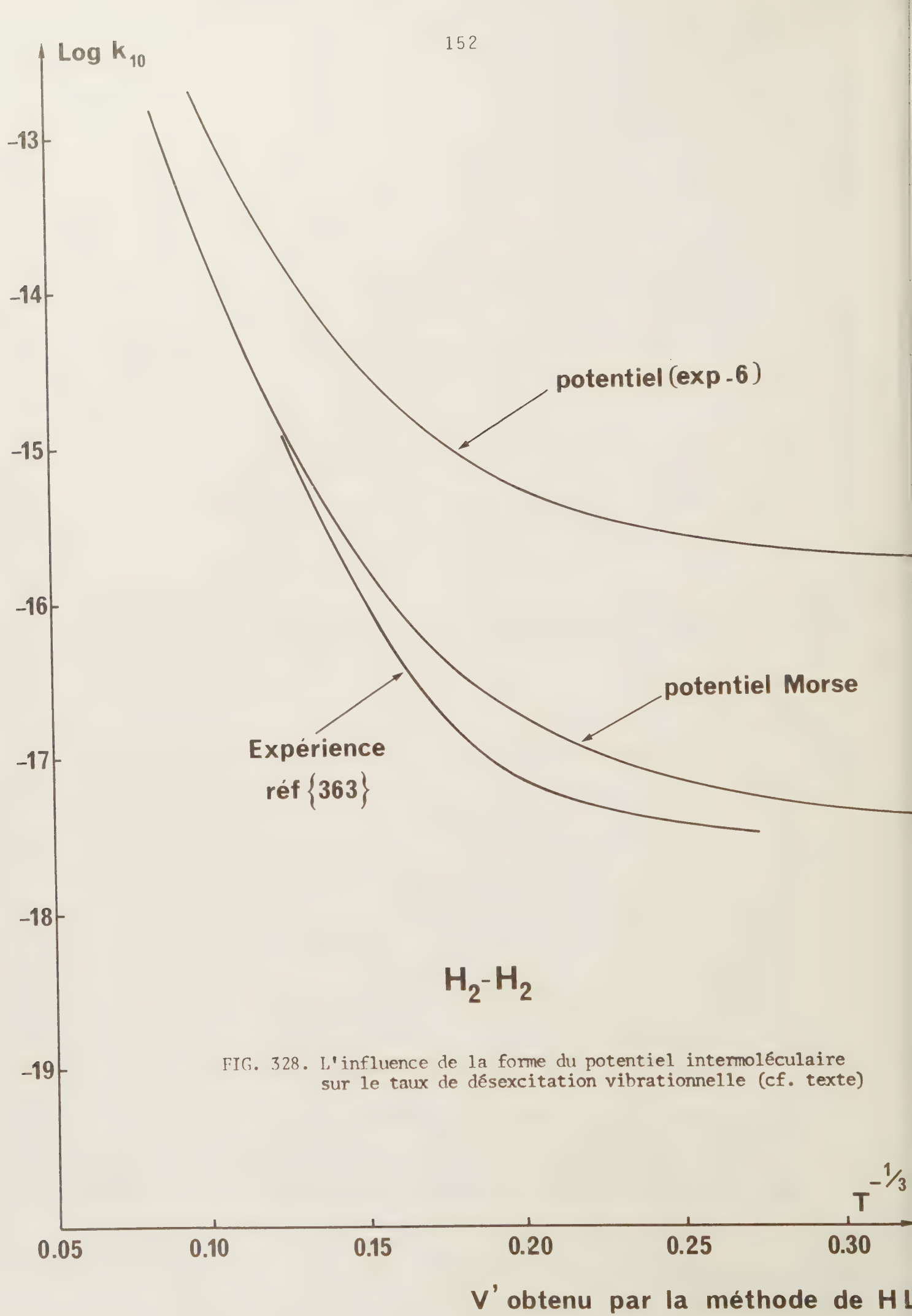
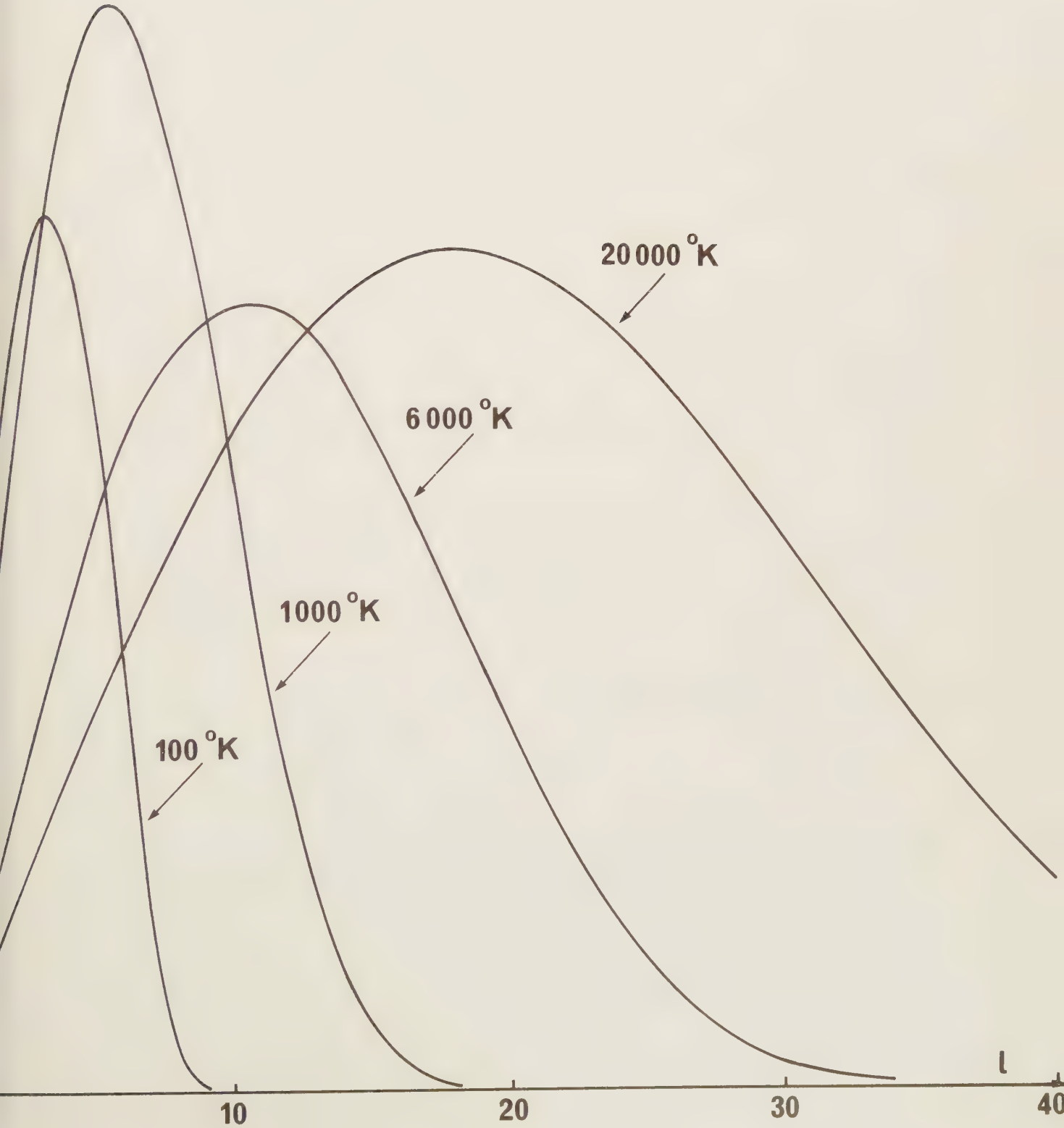


FIG. 328. L'influence de la forme du potentiel intermoléculaire sur le taux de désexcitation vibrationnelle (cf. texte)

$\sigma_{10}(l)$ (u.a. différentes)

FIG. 329. Les sections efficaces partielles de l'hydrogène en fonction de la valeur du moment angulaire l.



efficaces des petits changements dans les paramètres de ce potentiel.

La pente est un des paramètres important du potentiel. Elle est définie par le coefficient a (voir éq. (3.57) et (3.58)). En gardant V(r) strictement identique, nous avons varié a dans le potentiel de perturbation V'(r) de ± 5.4 %. La diminution de a dans cette proportion provoque l'abaissement de σ_{10} dans toute la gamme des énergies entre 6 et 20 000°K d'un facteur 2.5. L'influence sur σ_{10} de a dans le potentiel non perturbé V(r) (V' reste identique) est moins marquée : elle va dans le même sens mais est environ deux fois plus faible.

Nous avons constaté une insensibilité relative des résultats de $\overline{\sigma}(T)$ pour les changements des valeurs du puits dans le potentiel V(r) de l'ordre de ± 10 %. Une augmentation brutale, mais physiquement peu réelle, de la profondeur du puits d'un facteur 2 ($\varepsilon \sim 66°K$) a, tout de même, changé plus le comportement de k_{10}, surtout pour $T < 150°K$ environ. Cela montre bien l'influence des forces attractives aux longues distances mais il est étonnant que la section efficace ne soit pas plus sensible aux variations de ε dans V(r).

Variation de la fréquence de transition $\hbar\omega$.

Afin de pouvoir se donner une idée comment varie la section efficace quand on change l'énergie de transition $\hbar\omega$, nous avons fait les calculs pour H_2-H_2 pour les énergies des transitions suivantes (soulignons, que nous traitons toujours le modèle de la "sphère pulsée" et le transfert V → T) :

$v = 1 , J = 0 \rightarrow v = 0 , J = 0 \qquad \hbar\omega = 4161 \text{ cm}^{-1}$

$v = 1 , J = 1 \rightarrow v = 0 , J = 3 \qquad \hbar\omega = 3569 \text{ cm}^{-1}$

$v = 1 , J = 0 \rightarrow v = 0 , J = 4 \qquad \hbar\omega = 2993 \text{ cm}^{-1}$

$v = 1 , J = 0 \rightarrow v = 0 , J = 6 \qquad \hbar\omega = 1746 \text{ cm}^{-1}$

Tous les autres paramètres restant inchangés, on peut remarquer de la figure 330, que k_{10} augmente quand $\hbar\omega$ diminue. Il est probable que l'introduction de la partie anisotrope dans le potentiel d'interaction compenserait cet accroissement dans la section efficace mais il est difficile de prévoir de combien et dans quelle région de températures.

La figure 330 nous permet de faire une autre observation : le changement de $\hbar\omega$ provoque une légère variation dans le comportement de log k_{10} en fonction de T. Plus la fréquence de transition $\hbar\omega$ est petite, plus vite log k_{10} semble s'aplatir aux basses températures.

Variation de la masse réduite

En gardant la même fréquence de transition $\hbar\omega$ nous avons étudié l'influence de la masse réduite du système en collision. La variation de $\log k_{10}^{D_2-D_2}$ ($M_e = 2$), $\log k_{10}^{D_2-H_2}$ ($M_e = 4/3$) et $\log k_{10}^{H_2-H_2}$ ($M_e = 1$) en fonction de $T^{-1/3}$ est montrée sur la figure 331. Dans le cas de H_2-H_2 nous avons pris en considération la transition

$$v = 1 , J = 0 \rightarrow v = 0 , J = 4$$

Cela correspond à $\hbar\omega = 4161 - 20B = 2993 \text{ cm}^{-1}$ et coïncide presque exactement avec la transition

$$v = 1 , J = 0 \rightarrow v = 0 , J = 0$$

du deutérium (2991 cm^{-1}). L'influence de la valeur de la masse réduite

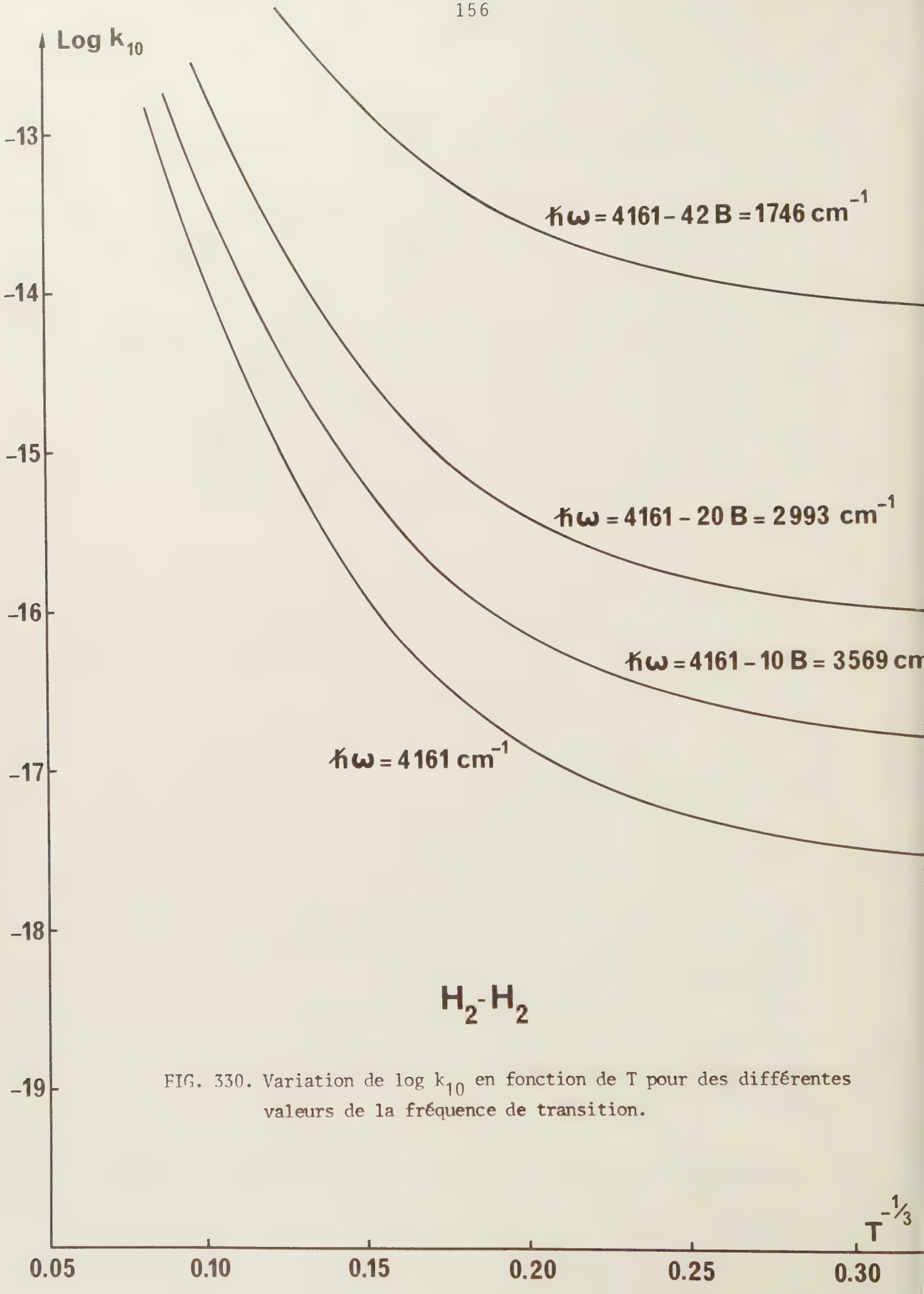


FIG. 330. Variation de log k_{10} en fonction de T pour des différentes valeurs de la fréquence de transition.

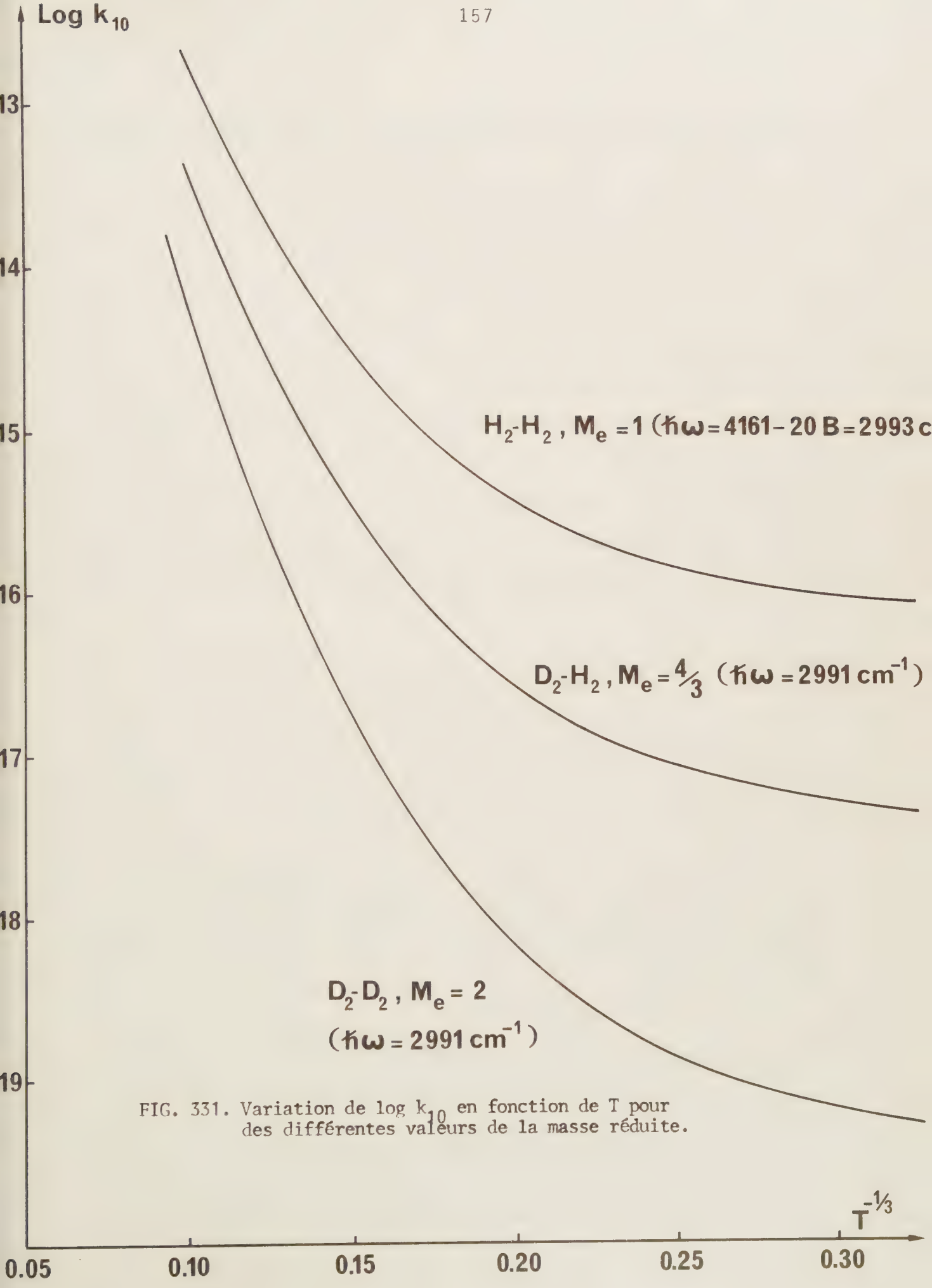


FIG. 331. Variation de log k_{10} en fonction de T pour des différentes valeurs de la masse réduite.

est importante. Une observation intéressante peut être tirée de la figure 331 : plus la masse réduite est grande plus rapidement varie k_{10} en fonction de T. Cette remarque va, d'ailleurs, dans le sens de nos conclusions sur le paramètre $\kappa\alpha$ discuté dans le chapitre III.5.d.

Comparaison entre V'_{BS} et V'_{HL}

En gardant V(r), éq. (3.57), identique dans les deux cas, nous avons calculé k_{10} en utilisant une fois V' de Bauer et Salkoff (éq. (3.68)) et la deuxième fois V' obtenu par la méthode de Herzfeld et Litovitz (éq.(3.59)). Ces deux potentiels ont été tracés sur la figure 325. On voit que le rapport V'_{BS}/V'_{HL} varie en fonction de r sauf aux très longues distances où il devient constant. La variation du rapport V'_{BS}/V'_{HL} entraîne automatiquement la variation de relation

$$\frac{(\ell, 0|V'_{BS}|\ell, i)}{(\ell, 0|V'_{HL}|\ell, i)}$$

en fonction de r. Malgré ce fait, nous trouvons pour toutes les valeurs de ℓ et toutes les énergies, toujours le même rapport

$$\sigma_{10}^{HL} / \sigma_{10}^{BS} = 1.35$$

Le rapport $k_{10}^{HL} / k_{10}^{BS}$ est, évidemment, le même. Ce résultat étonnant, malgré l'analyse des valeurs intermédiaires des calculs, est assez difficile à expliquer.

Comportement de σ_{10} aux très basses énergies (E < 20°K)

La section efficace σ_{10} est influencée aux énergies aussi basses par deux facteurs : l'existence éventuelle des états métastables [374, 375] et la formation des dimères, l'origine des états liés [385, 386, 387]. Les états métastables peuvent augmenter la valeur de la fonction d'onde qui

pénètre à travers la barrière dans la région du puits du potentiel effectif

$$V_{eff} = V(r) + \frac{\hbar^2}{2M_e} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$$

Cela pourrait donner lieu à un effet de résonance et à l'accroissement dramatique de la section efficace inélastique.

Nous avons tracé V_{eff} pour quelques valeurs de ℓ pour H_2 et D_2 sur les figures 332 et 333. La figure 334 est le résultat des calculs montrant le comportement des fonctions d'onde de l'hydrogène avant la collision. Le changement de la pente au point r égal à la pénétration de l'onde à travers la barrière du potentiel effectif y est évident.

Les sections efficaces partielles pour l'hydrogène et le deutérium sont présentées sur les figures 335 et 336. On peut dire, dans l'ensemble, que les sections efficaces pour $\ell < 5$ remontent à basse énergie. Cette remontée se situe, d'une façon générale, d'autant plus près de T = 0 et est d'autant plus importante que ℓ est faible. Nous avons fait, dans le cas de D_2-D_2 des calculs même en-dessous de 1°K et nous y avons trouvé des exceptions à cette tendance. Il semble, en effet, que la valeur du maximum de $\sigma_{10}^{(2)}(E_{max} \simeq 2°K)$ est bien plus petite que celle de $\sigma_{10}^{(3)}$ dont le maximum se place d'ailleurs, à $E < 2°K$. Remarquons que ce genre d'effet n'est pas apparu dans l'hydrogène.

Les sections efficaces totales (après la sommation sur toutes les valeurs de) de l'hydrogène et du deutérium sont montrées sur les figures 337 et 338. L'interprétation de ces résultats est difficile. Selon Brown

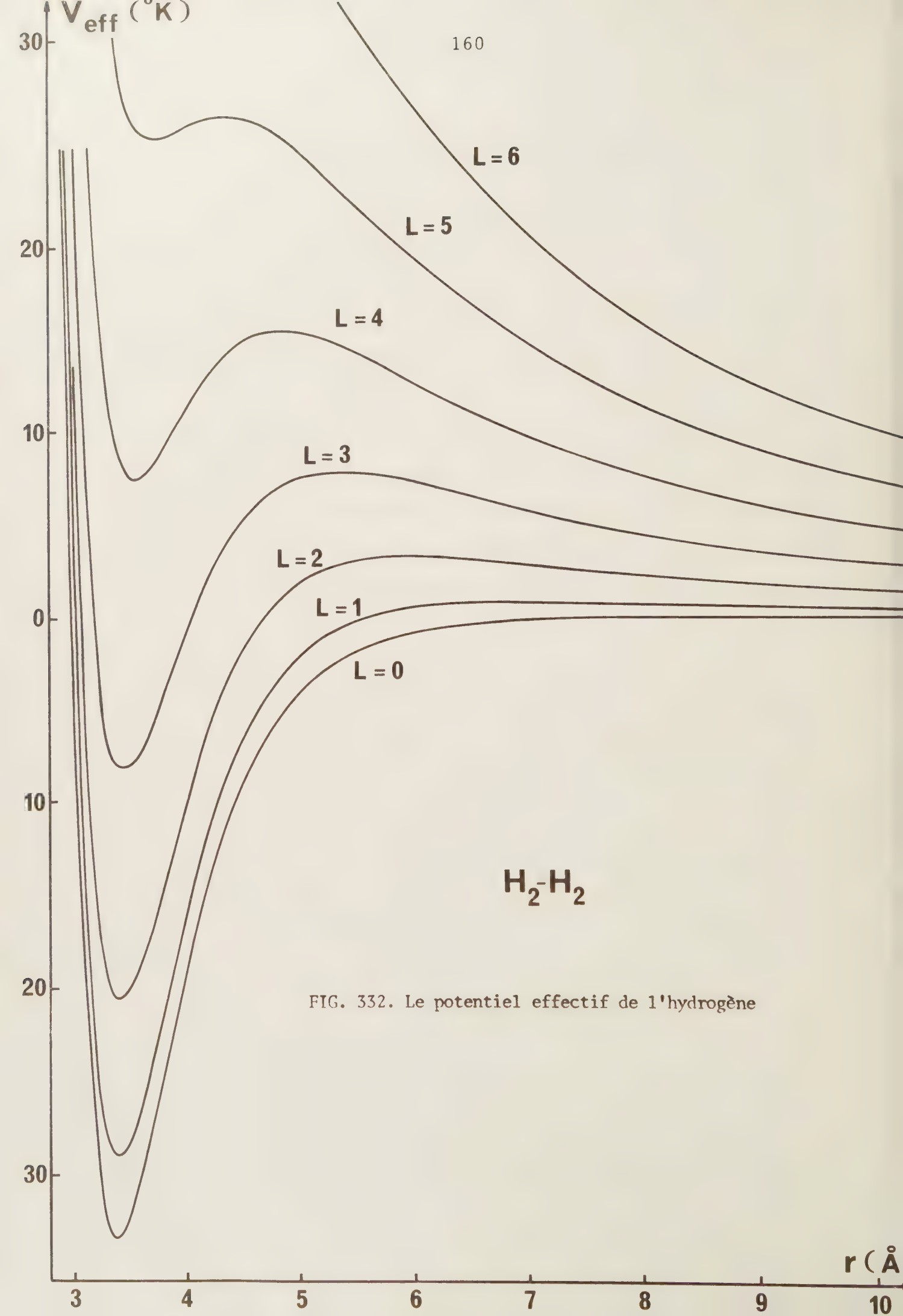
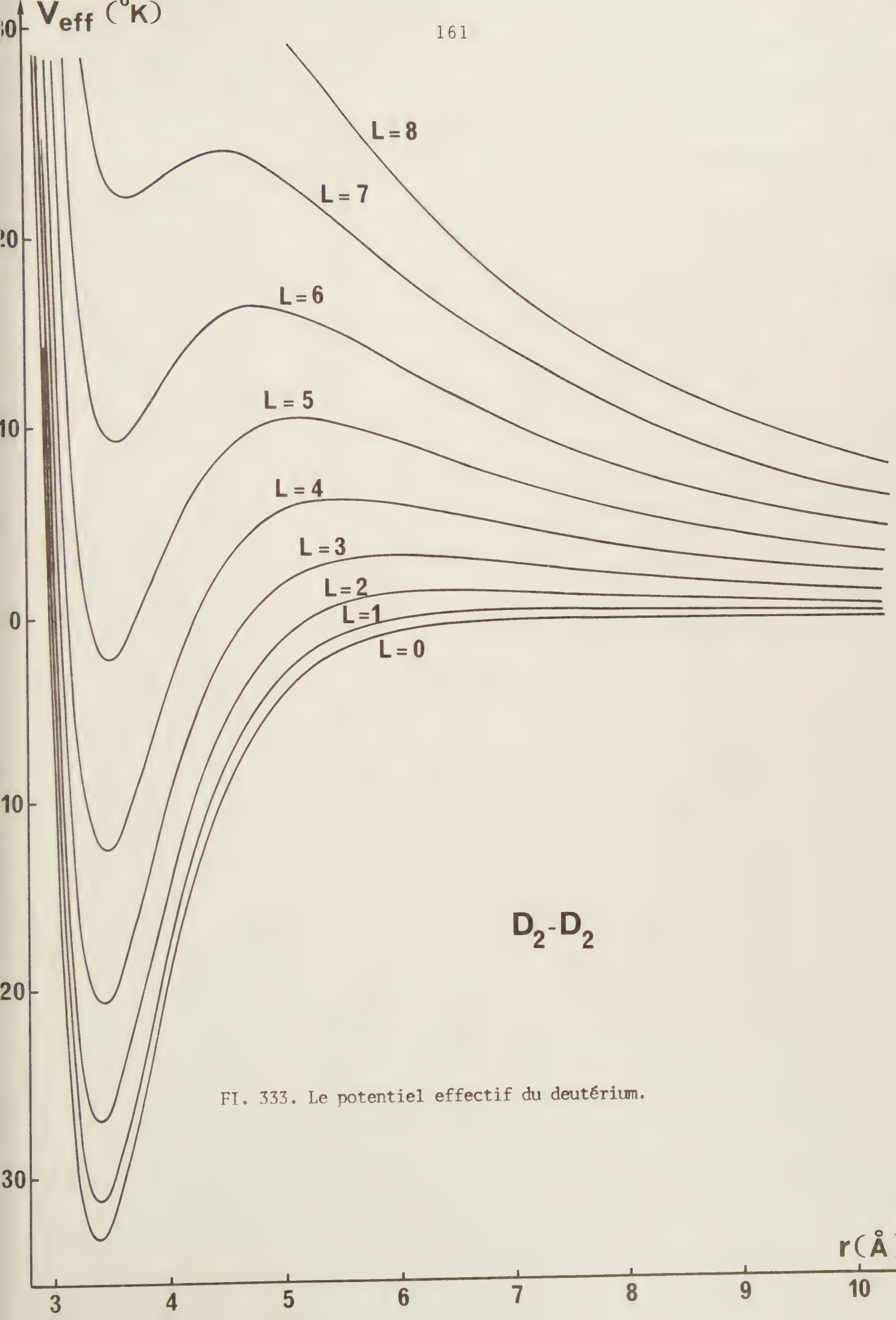


FIG. 332. Le potentiel effectif de l'hydrogène



FI. 333. Le potentiel effectif du deutérium.

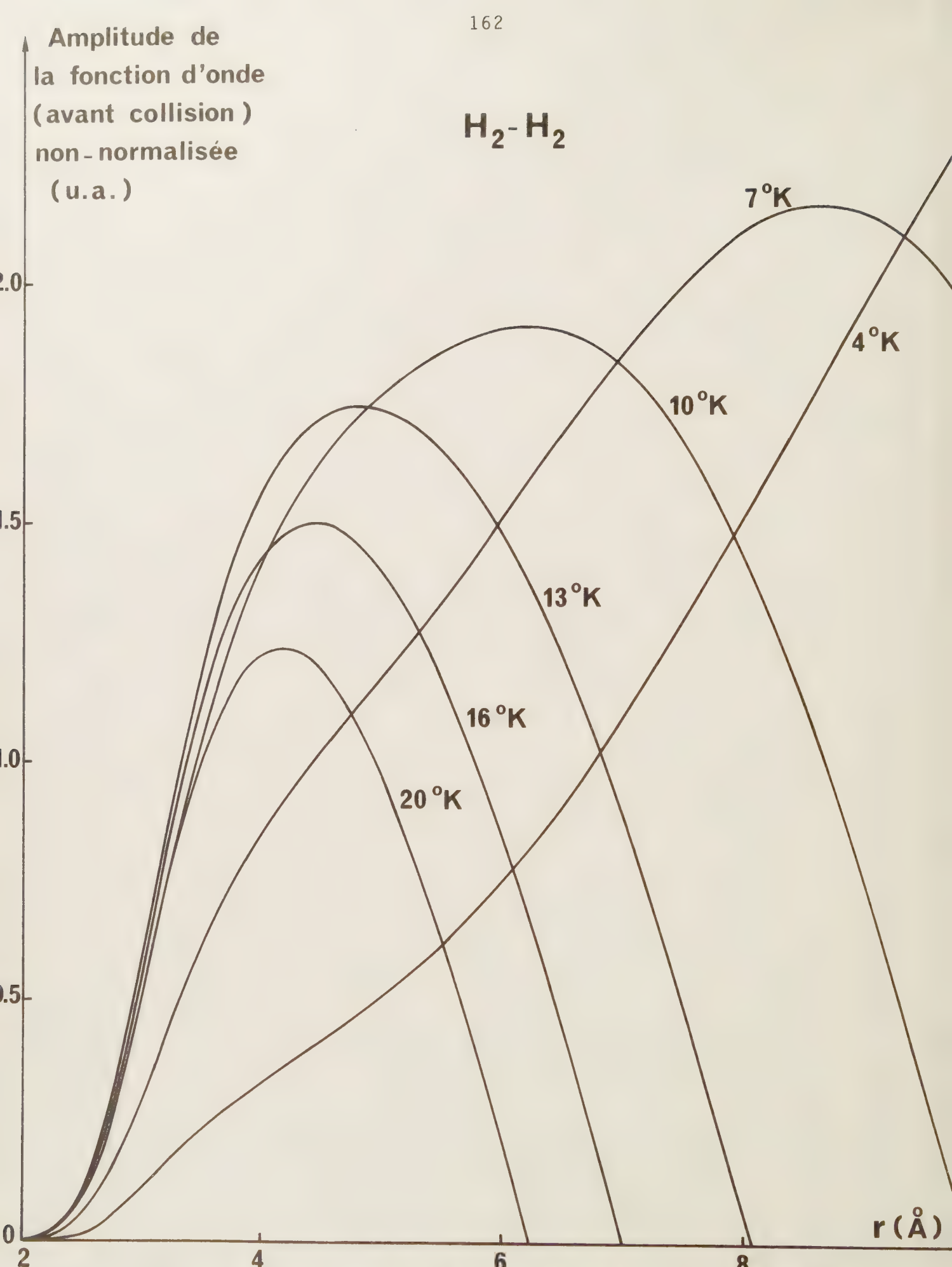


FIG. 334. Comportement de la fonction d'onde avant la collision aux très basses énergies.

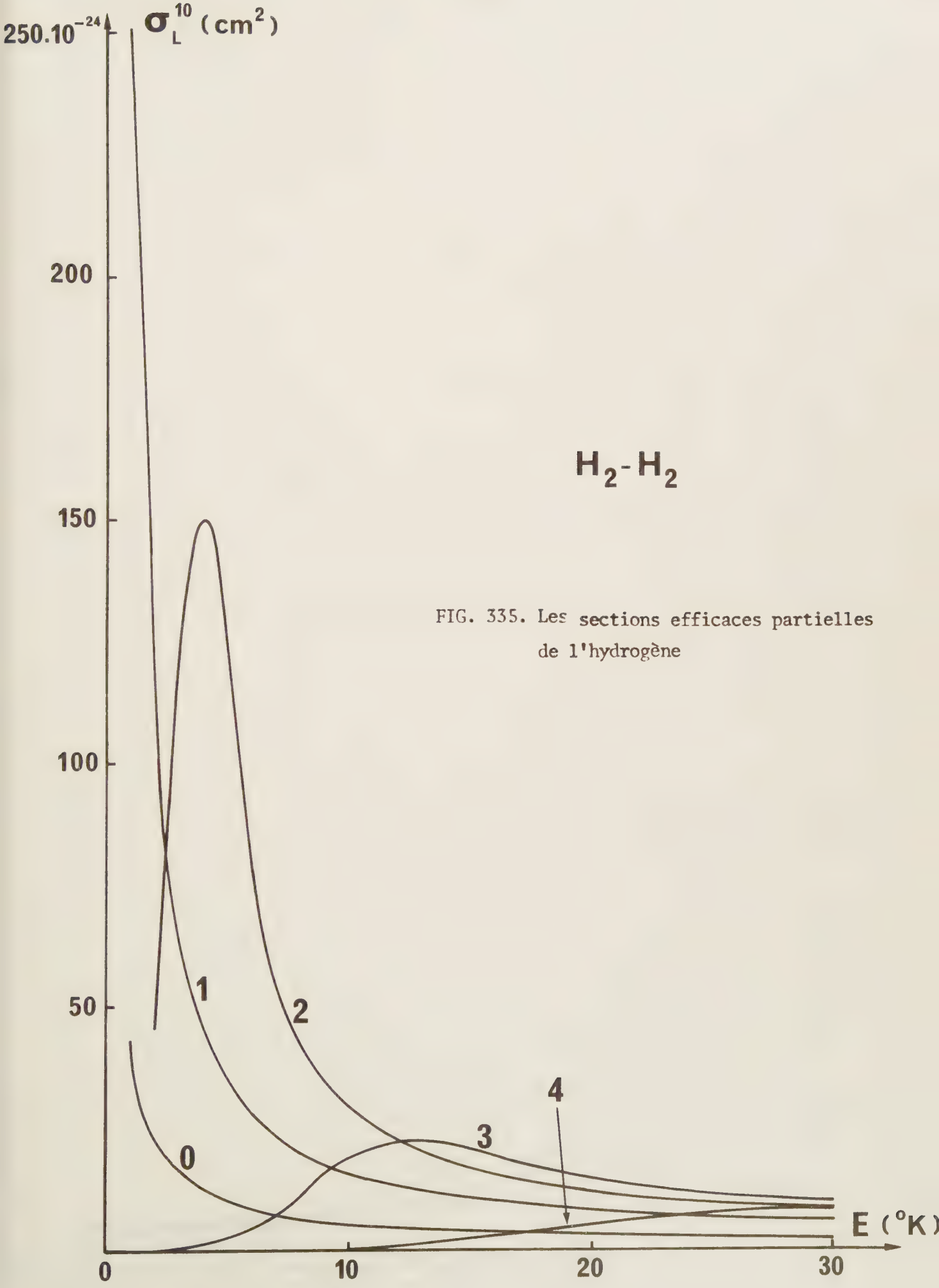


FIG. 335. Les sections efficaces partielles de l'hydrogène

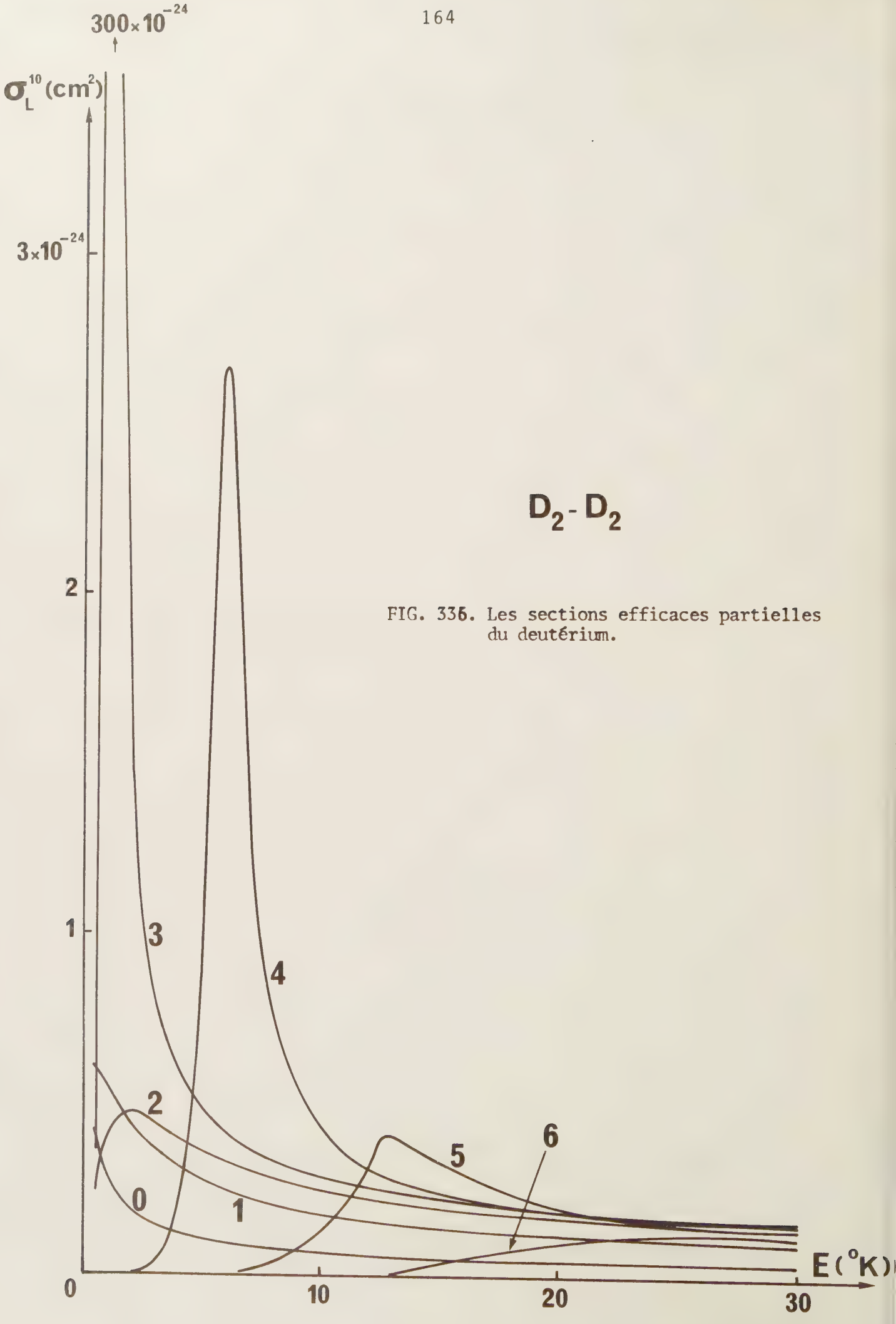


FIG. 335. Les sections efficaces partielles du deutérium.

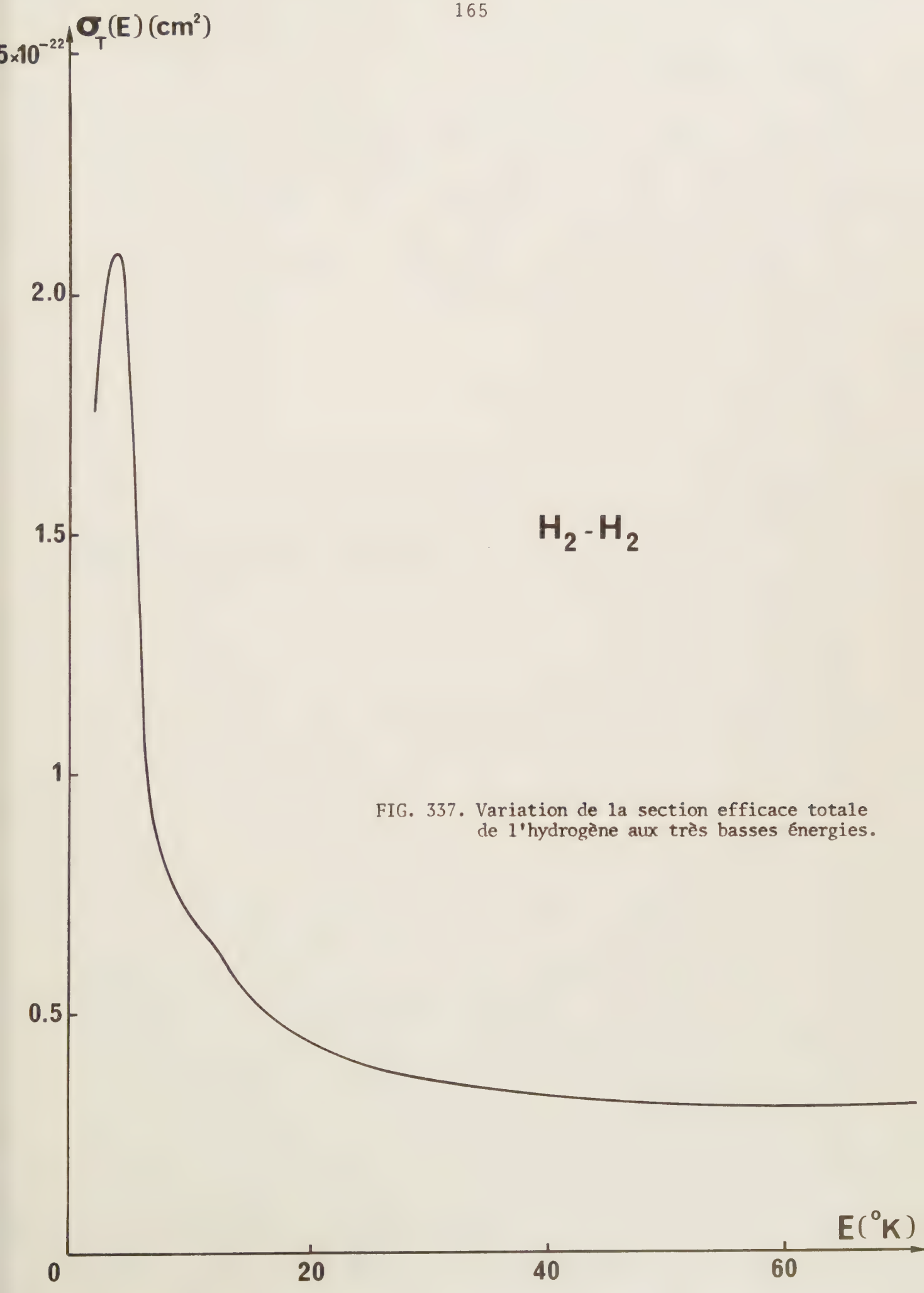


FIG. 337. Variation de la section efficace totale de l'hydrogène aux très basses énergies.

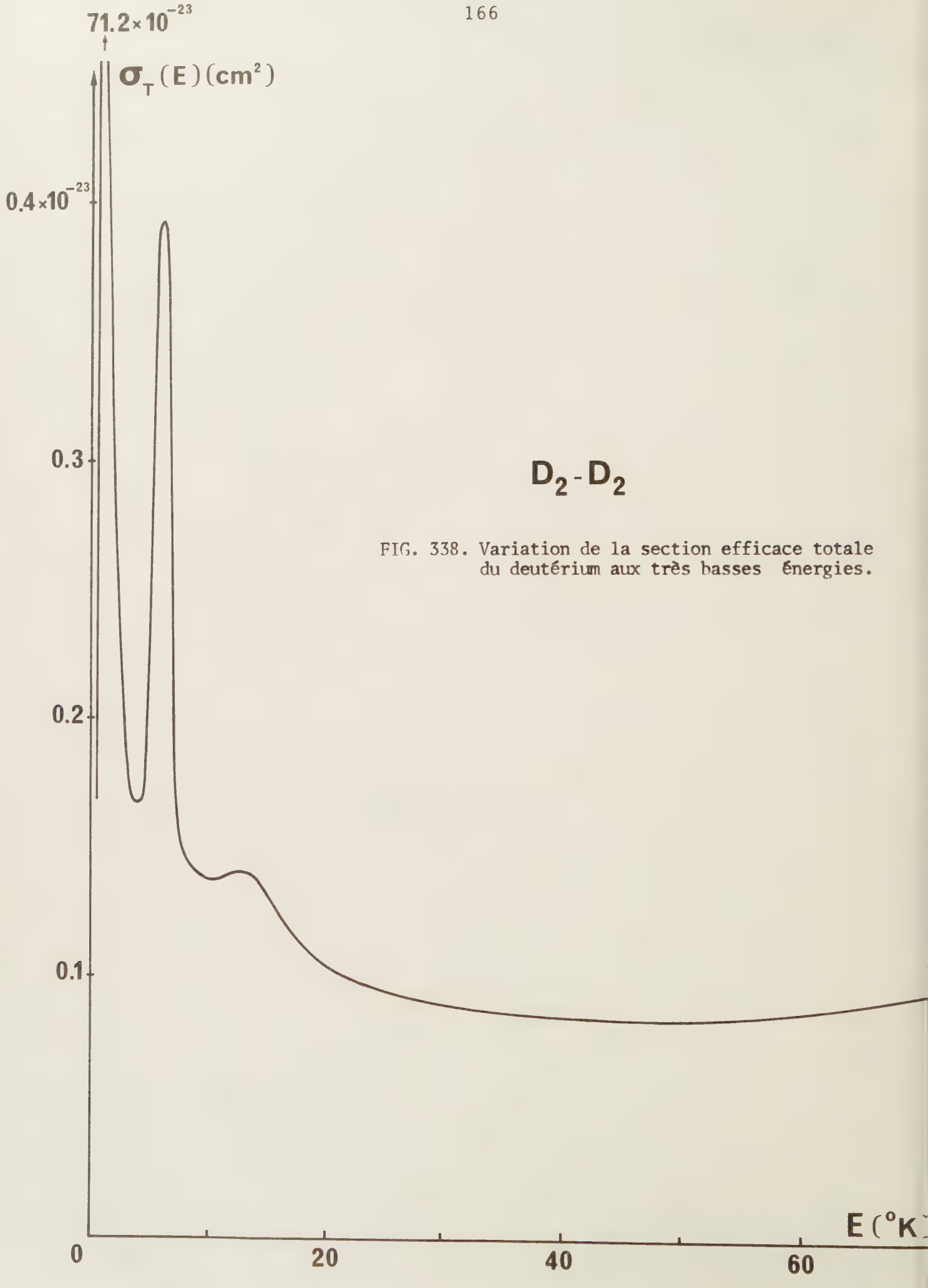


FIG. 338. Variation de la section efficace totale du deutérium aux très basses énergies.

et Munn [388] qui calculent les sections efficaces de collisions élastiques, le nombre de maxima que l'on y observe correspond au nombre des états liés du complexe. En ce qui concerne les expériences actuelles, nos résultats semblent confirmer les récentes observations expérimentales de McKellar et Welsh [387], qui trouvent 2 états liés dans $(H_2)_2$ et 3 tels états dans $(D_2)_2$.

g. Conclusions

Les résultats de nos calculs prouvent surtout deux choses :
1) ils confirment la tendance générale du comportement de $k_{10}(T)$ discutée déjà dans le chapitre III.5.d en termes de $\kappa\alpha$,
2) ils montrent qu'en ajustant les différents paramètres du potentiel intermoléculaire il serait possible d'obtenir un meilleur accord entre l'expérience et la théorie. Nous avons vu que la section efficace des collisions inélastiques est beaucoup plus sensible aux variations du potentiel de perturbation $V'(r)$ que du $V(r)$. L'ajustement du paramètre a dans V' de 5 % provoque le même effet sur σ_{10} que le changement de 10 % dans le potentiel non-perturbé.

Dans tous les cas de nos calculs le désaccord théorique et expérimental est le plus prononcé entre 200-50°K environ. Il est probable que cela est en liaison directe avec le problème de la rotation. Bien que la théorie soit tri-dimensionnelle et les calculs de σ_{10} moyennés sur toutes les orientations moléculaires, la partie du potentiel qui dépend à la fois de l'orientation et de la vibration est négligée. Le changement de fréquence de transition dans les calculs pour $v = 1$, $J \rightarrow v = 0$, J' a prouvé avoir un effet important sur la section efficace. Il sera intéressant de comparer les mêmes calculs en utilisant le potentiel intermoléculaire avec

toute sa partie anisotrope. Ce dernier, malgré la simplicité relative de la molécule d'hydrogène, subit constamment des modifications théoriques importantes [383, 384 et 389-392]. Signalons enfin que l'important travail théorique et numérique avec les potentiels de l'hydrogène très raffinés a été récemment entrepris par Zarur et Rabitz [393].

REFERENCES DU CHAPITRE III

{301} C. B. Moore, Accounts of Chemical Res. 2, 103, (1969)

{302} F.De Martini and J. Ducuing, Phys. Rev. Lett., 17, 117, (1966)

{303} J. Ducuing and F. De Martini, J. Chem. Phys., 1, 209, (1967)

{304} R.K. Chang, D.G. Fouche, Laser Focus, 8, 43 (1972)

{305} W.F. Murphy, W. Holzer and H.J. Bernstein, Appl. Spectr., 23, 211, (1969)

{306} R. Frey, J. Lukasik and J. Ducuing, Chem. Phys. Lett., 14, 514, (1972)

{307} J. Ducuing, C. Joffrin and J.P. Coffinet, Opt. Comm., 2, 245, (1970)

{308} J.P. Coffinet and F. De Martini, Phys. Rev. Lett., 22, 60 (1969)

{309} J. Ducuing, Noter Interne, 20/11/1968.

{310} M. Françon, Le contraste de phase en optique et en microscopie, Ed. Revue d'Optique, Paris, 1950.

{311} H. Volter, Schlieren, - Phasenkontrast - und Lichtschnittverfahren, dans le vol. XXIV : "Grundlagen der Optik", Handbuch der Physik, Springer - Verlag, Berlin, 1956.

{312} P. Jacquinot, Optique Ondulatoire, Ed. Claude Hermant, Paris.

{313} M. Françon, Contraste de phase et contraste par Interférences, Mémoires et Discussions, Revue d'Optique, Paris,(1952)

{314} M. Duffieux, l'Intégrale de Fourier et ses Applications à l'Optique, Sté Anonyme des Imprimeries Oberthur, Rennes,(1946)

{315} J.P. Coffinet, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Paris, Orsay, (1970).

{316} M. Born, E. Wolf, Principles of Optics, Pergamon Press, 3rd edition, (1965).

{317} B.H. Soffer and B.B. Mc Forland, Appl. Phys. Lett., 10, 266 (1967)

{318} D.J. Bradley, G. M. Gale, M. Moore and P.D. Smith, Phys. Lett. 26A, 378, (1968)

{319} Yasushi Miyazoe and Mitsuo Maeda, Appl. Phys. Lett., 12, 206, (1968)

{320} R. Frey and F. Pradère, Opt. Comm., 12, 98 (1974)

{321} K.H. Drexhage, Structure and Properties of Laser Dyes in Dye Lasers, Ed. F.P. Schäfer, Springer. Verlag, Berlin, (1973).

{322} D.J. Bradley, A.J.F. Durrant, G.M. Gale, M. Moore and P.D. Smith, IEEE Jour. Of QE, 4, 707, (1968).

{323} D.J. Bradley, Proc. Electro-Optics (1971) Int. Conf., Brighton (1971)

{324} D. Williams, D.C. Wenstrand, R.J. Brockman and B. Curnutte, Mol. Phys., 20, 769 (1970)

{325} Les constantes de HCl selon G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand, Co, Inc, (1950)

{326} Mesuré dans nos expériences avec le spectrographe "SOPRA"

{327} M.M. Audibert, Communication personnelle

{328} Handbook of American Institut of Physics, Ed. D.E. Gray, 3rd Ed., Mc Graw Hill, New York.

{329} R.C. Millikan and D.R. White, J. Chem. Phys., 39, 3209, (1963)

{330} R. Holmes, F.A. Smith and W. Tempest, l'article présenté à Copenhague : 1962 International Conf. Acoustics, Copenhagen, et cité dans la réf {329}
R. Holmes, F.A. Smith and W. Tempest, Proc. Phys. Soc. (London) 83, 769 (1964)

{331} J.G. Parker, J. Chem. Phys., 34, 1763, (1961)

{332} R.Holmes, F.A. Smith and W. Tempest, Proc. Phys. Soc. (London) 81, 311, (1963)

{333} M.A. Kovacs and M.E. Mack, Appl. Phys. Lett., 20, 487, (1972)

{334} J.G. Parker and D.N. Ritke, J. Chem. Phys., 58, 314 (1973)

{335} J.G. Parker and D.N. Ritke, J. Chem. Phys., 56, 4834, (1972)

{336} W.A. Roesser, Jr, A.D. Wood and E.T. Gerry, J. Chem. Phys., 50, 4996 (1969)

{337} D.R. White, J. Chem. Phys., 46, 2016, (1967)

{338} D.R. White, J. Chem. Phys., 48, 525 (1968)

{339} L.B. Evans, J. Acoust. Soc. Am., 51, 409, (1972)

{340} R.L. Taylor, S. Bitterman, Rev. Mod. Phys., 41, 26, (1969)

{341} K. Herzfeld, Disc. Faraday Soc., 33, 22, (1962)

{342} K. Herzfeld, J. Chem. Phys., 47, 748, (1967)

{343} C.B. Moore, R.E. Wood, B. Hu and J.T. Yardley, J. Chem. Phys., 46, 4222, (1967)

{344} P.K. Cheo, Bull. Am. Phys. Soc., 13, 207, (1968)

{345} J. Ducuing, communication personnelle.

{346} P.K. Cheo, J. Appl. Phys., 3563, (1967)

{347} J.B. Calvert, J. Chem. Phys., 56, 5071, (1972)

{348} B. Hopkins and Hao Lin-Chen, J. Chem. Phys., 57, 3161 (1972)

{349} W.H. Green and J.K. Hancock, J. Chem. Phys., 59, 4326 (1973)

{350} B. Hopkins and Hao-Lin Chen, J. Chem. Phys., 58, 1277 (1973)

{351} C.B. Moore, J. Chem. Phys., 43, 2979, (1965)

{352} M.M. Audibert, C. Joffrin and J. Ducuing, Chem.Phys. Lett., 19, 26, (1973)

{353} E.H. Fink, D.L. Akins and C.B. Moore, J. Chem. Phys., 56, 900, (1972)

{354} J.H. Kiefer and R.W. Lutz, J. Chem. Phys., 44, 658 (1966)

{355} J.H. Kiefer and R.W. Lutz, J. Chem. Phys., 44, 668 (1966)

{356} J.H. Kiefer and R.W. Lutz, J. Chem. Phys., 45, 3888 (1966)

{357} J.E. Dove, D.G. Jones and H. Teitelbaum, Proceedings of the 14th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, Pennsylvania (1973)

{358} L. Landau and E. Teller, Physik. Z. Sowjetunion, 10, 34 (1936)

{359} K.F. Herzfeld and T.A. Litovitz, Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, Academic Press, New York, 1959

{360} N. Schwarz, Z.I. Slavsky and K.F. Herzfeld, J. Chem. Phys. 20, 1591, (1952)

{361} J. Lukasik and J. Ducuing, J. Chem. Phys., 60, 331 (1974)

{362} J. Lukasik and J. Ducuing, Chem. Phys. Lett. , 27, 203 (1974)

{363} M.M. Audibert, C. Joffrin and J. Ducuing, Chem. Phys. Lett. 25, 158, (1974)

{364} M.M. Audibert, C. Joffrin and J. Ducuing, J. Chem. Phys.61,4357 (1974)

{365} Matheson Gas Data Book, 4th edition, Matheson of Canada, Ltd., Whitby, Ontario, 1966

{366} N.F. Mott, H.S.W. Massey, The theory of Atomic Collisions, Oxford Clarendon Press, 3rd ed., 1971

{367} M. Salkoff, E. Bauer, J. Chem. Phys. 29, 26 (1958)

{368} E. Bauer, J. Chem. Phys., 23, 1087 (1955)

{369} P.M. Morse, Phys. Rev., 34,57 (1929)

{370} L. Landau, E. Lifshitz, Mécanique Quantique, Editions Mir, Moscou 1967

{371} J.M. Jackson and N.F. Mott, Proc. Roy. Soc., A137, 703 (1932)

{372} S.L. Thompson, J. Chem. Phys. 49, 3400 (1968)

{373} D. Strom and E. Thiele, J. Chem. Phys. 59, 3313 (1973)

{374} K.W. Ford and J.A. Wheeler, Ann. Phys., 7, 259 (1959)

{375} R.B. Bernstein, C.F. Curtis, S. Iman-Rahajoe and H.T. Wood, J. Chem. Phys. 44, 4072 (1966)

{376} M.M. Audibert, R. Vilaseca-Alavedra, J. Lukasik et J. Ducuing, Chem. Phys. Lett., 31, 232 (1975)

{377} R.E. Langer, Phys. Rev. 51, 669 (1937)

{378} D. Rapp and T. Kassal, Chem. Rev. 69, 61 (1969)

{379} E. Thiele and J. Weare, J. Chem. Phys. 48, 2324 (1968)

{380} A.A. Evett and H. Margenau, Phys. Rev. 90, 1921 (1953)

{381} J.O. Hirschfelder et coll., Chem. Rev., 44, 205 (1949)

{382} A.S. Davydov, "Quantum Mechanics", Pergamon Press, N.Y. 1965

{383} L. Monchick, N.J. Brown and R. J. Munn, Mol. Phys., 25, 249 (1973)

{384} M.H. Alexander, J. Chem. Phys. 59, 6254 (1973)

{385} A. Watanabe, H.L. Welsh, Phys. Rev. Lett., 13, 810 (1961)

{386} R.G. Gordon, J.K. Cashion, J. Chem. Phys. 44, 1190 (1966)

{387} A.R.W. Mc Kellar, H.L. Welsh, Can. J. Phys. 52, 1082 (1974)

{388} N. J. Brown and R. J. Munn, J. Chem. Phys;, 56, 2761 (1972)

{389} C. Hahn, Thèse, University of Göttingen (1972)

{390} E. Kochanski, J. Chem. Phys. 58, 5823 (1973)

{391} L. Monchick, Chem. Phys. Lett., 24, 91 (1974)

{392} W. Kolos and L. Wolniewicz, Chem. Phys. Lett., 24, 457 (1974)

{393} G. Zarur and H. Rabitz, J. Chem. Phys., 60, 2057 (1974)

CONCLUSIONS

Notre travail a été consacré aux études de dynamiques moléculaires en utilisant un processus particulier de l'effet Raman stimulé, appelé l'excitation cohérente.

Nous avons vu que l'excitation cohérente permet d'étendre les possibilités offertes par la méthode Raman stimulé. Grâce à elle, on peut produireune excitation moléculaire appréciable aux pressions beaucoup plus faibles et pour des niveaux vibrationnels dont la section efficace Raman est plus petite. La méthode est sélective : elle permet dans le cas d'une molécule polyatomique, l'étude de la dynamique d'un mode particulier.

En utilisant la technique de l'excitation cohérente nous avons pu observer les effets de l'anharmonicité de la molécule d'hydrogène. Bien que cette expérience dans sa forme actuelle se prête mal aux études quantitatives, elle constitue la première observation directe du mouvement anharmonique d'un oscillateur moléculaire.

La même méthode nous a permis d'exciter de nombreuses molécules diatomiques dans lesquelles nous avons examiné le transfert d'énergie entre la vibration et la translation. Les résultats obtenus pour le deutérium pur et son mélange avec l'hydrogène présentent une contribution considérable à l'étude de l'hydrogène moléculaire et ses isotopes entrepris dans notre laboratoire. Les taux de désexcitation vibrationnelle de D_2-D_2 et D_2-H_2 mesurés, pour la première fois dans le domaine des températures aussi basses (entre 400 et 50°K) prouvent les faiblesses des

théories traditionnelles utilisées pour l'explication des processus de relaxation et constituent un test extrememement important pour des nouvelles théories.

Nous avons abordé les problèmes théoriques du transfert V → T en calculant, en fonction de la température, les sections efficaces des collisions inélastiques pour H_2 et ses isotopes par la méthode de Distorted Waves.

Les très nombreux résultats obtenus à l'aide de nos calculs nous ont permis d'analyser et comprendre l'influence non seulement de la forme du potentiel intermoléculaire (nous avons utilisé des potentiels isotropes), mais aussi des paramètres de la collision tels que la masse réduite du système M_e et son énergie de transition $\hbar\omega_{10}$.

Malgré la relative simplicité de notre modèle théorique nous avons obtenu une bonne prédiction des rapports isotopiques. Toutefois, nous avons constaté que bien que l'ordre de grandeur reste correct, l'accord entre la théorie et l'expérience devient moins bon aux basses températures qu'à 300°K et au-dessus. Cela n'est pas très surprenant car les calculs avec le potentiel isotrope (modèle de la "sphère pulsée") de transfert d'énergie vibrationnelle n'incluent pas le problème de rotation qui devrait se manifester surtout aux basses énergies.

Beaucoup reste à faire aussi bien dans le domaine expérimental que théorique. Nos expériences aux basses températures constituent une liaison importante dans les études du transfert d'énergie entre les phases gazeuse et liquide. Par ailleurs, elles ont déjà stimulé plusieurs groupes de

théoriciens dont les travaux sur le transfert V → T avec des méthodes de calculs incluant la rotation moléculaire sont en cours. Espèrons aussi qu'un développement éventuel des techniques permettant le sondage direct des niveaux rotationnels facilitera cette confrontation entre l'expérience et la théorie.

APPENDICE I

L'approximation de Born [A1.1, A1.2] pour l'amplitude de l'onde diffusée.

La fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ qui décrit la diffusion des particules avec la masse m et le vecteur d'onde k par le potentiel $\lambda V(\vec{r})$, satisfait l'équation de Schrödinger

$$\left(\nabla^2 + k^2 - \frac{2m}{\hbar^2}\lambda V(\vec{r})\right)\psi(\vec{r}) = 0 \qquad \text{(A1.1)}$$

Pour des grandes distances r,

$$\psi(r) \sim \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) + \frac{1}{r}\exp(ikr)\, f(\theta,\Phi) \qquad \text{(A1.2)}$$

où $\vec{k}_i$ est le vecteur de grandeur k dans la direction du faisceau incident et $f(\theta,\Phi)$ représente l'amplitude diffusée.

La solution de (A1.1) avec le comportement asymptotique de $\psi(r)$ donné par (A1.2) s'écrit sous la forme

$$\psi(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) + \lambda \int G(\vec{r}, \vec{r}')\, U(\vec{r}')\, \psi(\vec{r}')\, d\vec{r}' \qquad \text{(A1.3)}$$

où

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi}\frac{\exp(ik|\vec{r}-\vec{r}'|)}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

est la fonction de Green d'une particule libre et

$$U(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}\, V(\vec{r}) \qquad \text{(A1.4)}$$

Pour des grandes valeurs de r

$$k\,|\vec{r} - \vec{r}'| \sim kr - \vec{k}_s \cdot \vec{r}' \tag{A1.5}$$

où k_s est le vecteur d'onde diffusée, on obtient pour l'amplitude d'onde diffusée

$$f(\theta,\Phi) = -\frac{\lambda}{4\pi} \int \exp(-i\vec{k}_s \cdot \vec{r}')\, U(\vec{r}')\, \psi(\vec{r}')\, d\vec{r}' \tag{A1.6}$$

Afin d'obtenir le développement de Born pour l'amplitude diffusée, on exprime la fonction d'onde et l'amplitude diffusée dans les séries suivant le coefficient λ

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \psi_n(\vec{r}) \tag{A1.7}$$

$$f(\theta,\Phi) = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n f_n(\theta,\Phi) \tag{A1.8}$$

On peut maintenant substituer l'éq. (A1.7) et (A1.8) dans (A1.3) et (A1.6) et en égalisant les coefficients de λ^n on obtient

$$\psi_n(\vec{r}) = \int G(\vec{r}, \vec{r}')\, U(\vec{r}')\, \psi_{n-1}(\vec{r}')\, d\vec{r}' \qquad (n\neq 0) \tag{A1.9}$$

et

$$f_n(\theta,\Phi) = -\frac{1}{4\pi} \int \exp(-i\vec{k}_s \cdot \vec{r}')\, U(\vec{r}')\, \psi_{n-1}(\vec{r}')\, d\vec{r}' \tag{A1.10}$$

où

$$\psi_0(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) \tag{A1.11}$$

est la fonction d'onde non-perturbée qui représente l'onde incidente. L'approximation de Born de l'amplitude diffusée est défini à l'ordre (p+1) par

$$f^{(p+1)}(\theta,\Phi) = \sum_{n=1}^{p+1} \lambda^n f_n(\theta,\Phi) \tag{A1.12}$$

et peut être donnée en termes de fonction d'onde d'ordre p

$$\psi^{(p)}(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{p} \lambda^n \psi_n(\vec{r})$$

selon l'équation

$$f^{(p+1)}(\theta,\Phi) = -\frac{\lambda}{4\pi} \int \exp(-i\vec{k}_s \cdot \vec{r}')\, U(\vec{r}')\, \psi^{(p)}(\vec{r}')\, d\vec{r}' \qquad \text{(A1.13)}$$

En particulier, la 1ère et 2ème approximations de Born sont données par

$$f^{(1)} = \lambda f_1 \qquad \text{(A1.14)}$$

et

$$f^{(2)} = \lambda f_1 + \lambda^2 f_2 \qquad \text{(A1.15)}$$

où

$$f_1 = -\frac{1}{4\pi} \int \exp\left\{i(\vec{k}_i - \vec{k}_s) \cdot \vec{r}'\right\} U(\vec{r}')\, d\vec{r}' \qquad \text{(A1.16)}$$

et

$$f_2 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \iint \exp(-i\vec{k}_s \cdot \vec{r}_1)\, U(\vec{r}_1)\, \frac{\exp(ik|\vec{r}_1-\vec{r}_2|)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\, U(\vec{r}_2)$$

$$\times \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_2)\, d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \qquad \text{(A1.17)}$$

REFERENCES A L'APPENDICE I

{A1.1} A.R. Holt, B.L. Moiseiwitsch, Advances in Atomic and Molecular Physics, Vol. 4, Academic Press, N.Y., 1968

{A1.2} N.F. Mott, H.S.W. Massey, "The Theory of Atomic Collisions", Clarendon Press, 3rd ed., 1971

APPENDICE II

Méthode Numerov.

La méthode Numerov {A2.1, A2.2, A2.3} permet de résoudre numériquement l'équation différentielle du type :

$$\frac{d^2y}{dr^2} = yf(r) \tag{A2.1}$$

Afin d'obtenir une expression approchée des solutions de (A2.1) on pose

$$r_i = ih$$

$$y_i = y(r_i)$$

$$f_i = f(r_i)$$

où h est le pas d'intégration et i = 0, 1, 2... n+1. Le développement en séries de Taylor de y_{i+1} et y_{i-1} donne

$$y_{i+1} + y_{i-1} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2h^{2k}}{(2k)!} y_i^{(2k)} \tag{A2.2}$$

où

$$y_i^{(n)} = \frac{d^n y}{dr^n} \tag{A2.3}$$

En négligeant les termes du 4ème ordre et les ordres supérieurs en h dans (A2.2) et en tenant compte de (A2.3) on peut obtenir

$$y_{i+1} + y_{i-1} - 2y_i = h^2 y_i f_i \tag{A2.4}$$

L'erreur dans (A2.4) est égale approximativement à $(h^4/12) \frac{d^4y}{dr^4}$.

Pour obtenir une meilleure approximation, Numerov soustrait $h^2/12$ fois la série

$$y_{i+1}^{(2)} + y_{i-1}^{(2)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2h^{2k}}{(2k)!} y_i^{(2k+2)} \qquad \text{(A2.5)}$$

de l'équation (A2.2). En négligeant les termes d'ordre 6 et plus cela donne

$$Y_{i+1} + Y_{i-1} - 2Y_i = h^2 y_i f_i \qquad \text{(A2.6)}$$

où

$$Y_i = y_i - \frac{h^2}{12} y_i^{(2)} = \left(1 - \frac{h^2}{12} f_i\right) y_i$$

$$Y_{i+1} = y_{i+1} - \frac{h^2}{12} y_{i+1}^{(2)}$$

$$Y_{i-1} = y_{i-1} - \frac{h^2}{12} y_{i-1}^{(2)}$$

L'erreur dans l'intégration de (A2.6) est extrêmement petite et de l'ordre de $-(h^6/240)\,\frac{d^6Y}{dr^6}$ seulement.

La formule (A2.6) permet donc de calculer la fonction Y au point i+1 à partir des valeurs de Y connues aux points i et i-1.

Notre programme en FORTRAN (Appendice III) contient la séquence

```
B2 = 12.*Y(K-1) - 10.*B1 - B0
Y(K) = B2/(1.-H*H*(F(K)-E)/12.)
```

qui calcule la fonction d'onde Y au point K avec les conditions initiales

```
B0 = H*H*Y2/12.
```

et

```
B1 = Y(1)*(1.-H*H*(F(1)-E)/12.)
```

puis, en cours d'intégration, à chaque pas

$$B1 \rightarrow B0 \qquad \text{et} \qquad B2 \rightarrow B1$$

H est le pas d'intégration et Y(1) une constante arbitraire choisie de façon à ce que l'amplitude asymptotique de la solution n'entraîne pas le "overflow" d'ordinateur (10^{+75}). Les zéros de la fonction d'onde sont indépendants de la valeur initiale Y(1). La variable Y2 est la valeur de $\frac{d^2y}{dr^2}$ en r = U (essentiellement nulle ou non-nulle).

REFERENCES A L'APPENDICE II.

{A2.1} B. Numerov, Publs. Observatoire Central Astrophys. Russ., 2, 188 (1933)

{A2.2} J.W. Cooley, Math. Computation, 15, 363 (1961)

{A2.3} R.G. Gordon dans "Methods in Computational Physics", Academic Press, New York and London, 1971.

APPENDICE III

Nous présentons ci-dessous le programme complet permettant de calculer les sections efficaces de désexcitation σ_{10}. Dans le cas particulier de ce listing nous utilisons le potentiel de Morse avec les paramètres du tableau 312. Le système moléculaire étudié est H_2-H_2 avec la fréquence de transition correspondante à

$$v = 1 \ , \ J = 0 \ \rightarrow \ v = 0 \ , \ J = 6 \qquad (\hbar\omega = 4161 - 42B = 1746 \ cm^{-1}).$$

Les résultats en termes de k_{10} ont été tracés sur la fig. 330. Le temps nécessaire pour exécuter ce programme sur IBM 370/168 était de 120 min.

```
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION F(1001),F1(1001),Y(1001),Y1(1001),R(1002),V1(1001),EM(10
     101),S(1001),TAX(100),TAX1(100),YY(1001),YY1(1001)
      CALL ERRSET(208,300,-1,1,1,200)
      AV=6.02257D+23
      HM=1./AV
      HBAR=6.62554D-27/(2.*3.14159)
      HBAR2=HBAR*HBAR
      B=2.*HM/HBAR2
      C=1.38D-16
      U=1.82D-14
      U1=2.55D-16
      A=1.73
      D=2.99
      Z=3.63
      IGAMA=1
 1000 GO TO (500,501,502,503,504,505,506,507,508,509,510,511,512,513,514
     1,515,516,517,518,519,520,521,522,523,524,525,526,527,528,1111),IGA
     2MA
  500 E=20000.*C
      RO=0.6
      M=65
      FIN=20.
      GO TO 1001
  501 E=16000.*C
      GO TO 1001
  502 E=13000.*C
      GO TO 1001
  503 E=11000.*C
      M=55
      GO TO 1001
  504 E=9000.*C
      GO TO 1001
  505 E=7500.*C
      GO TO 1001
  506 E=6000.*C
      M=45
      GO TO 1001
  507 E=4500 .*C
      GO TO 1001
  508 E=3500.*C
      GO TO 1001
  509 E=2600.*C
      M=37
      GO TO 1001
  510 E=2000.*C
      GO TO 1001
  511 E=1600.*C
```

```
      GO TO 1001
  512 E=1300.*C
      GO TO 1001
  513 E=1000.*C
      M=24
      GO TO 1001
  514 E=800.*C
      GO TO 1001
  515 E=600.*C
      GO TO 1001
  516 E=500.*C
      FIN=25.
      M=20
      GO TO 1001
  517 E=400.*C
      GO TO 1001
  518 E=300.*C
      RO=0.5
      M=15
      GO TO 1001
  519 E=240.*C
      GO TO 1001
  520 E=190.*C
      GO TO 1001
  521 E=140.*C
      M=13
      GO TO 1001
  522 E=100.*C
      GO TO 1001
  523 E=70.*C
      FIN=30.
      GO TO 1001
  524 E=50.*C
      M=10
      GO TO 1001
  525 E=30.*C
      GO TO 1001
  526 E=20.*C
      M=7
      FIN=35.
      GO TO 1001
  527 E=10.*C
      M=6
      FIN=45.
      GO TO 1001
  528 E=6.*C
      M=4
      GO TO 1001
```

```
1001 DELTAE=34.56D-14
     E1=E+DELTAE
     SIG=0.
     L=0
     PRINT 31,E,DELTAE
  31 FORMAT(35X,'E=',E13.6,1X,'ERG',35X,'DELTAE=',E13.6,1X,'ERG',/)
     PRINT 32,L
  32 FORMAT(5X,'L=',I2,////)
     H=1.D-03
     H12=H*H/12.
  11 KKK=0
     KKK1=0
     IETA=1
     PAX=1.
     PAX1=1.
 460 PREC=1.D-03
     PREC1=1.D-03
     LAMBDA=1
     Y(1)=1.D-60
     YY(1)=Y(1)/PAX
     Y1(1)=1.D-60
     YY(1)=Y1(1)/PAX1
     R(1)=RO+H
     IF(PAX.NE.1..AND.PAX1.NE.1.)GO TO 411
     GO TO 45
 411 PRINT 33,H,RO
  33 FORMAT(5X,'H=',F8.5,1X,'A',5X,'RO=',F9.4,1X,'A')
  45 DO 13 J=1,1001
     F(J)=(B*U*(DEXP(-2.*A*(R(J)-D))-DEXP(-A*(R(J)-D)))+1.D+16*(L+(L+1)
    1/(R(J)*R(J)))-B*E)*1.D-16
     F1(J)=(B*U*(DEXP(-2.*A*(R(J)-D))-DEXP(-A*(R(J)-D)))+1.D+16*(L+(L+1
    1)/(R(J)*R(J)))-B*E1)*1.D-16
     V1(J)=U1*(DEXP(-2.*A*(R(J)-Z))-DEXP(-A*(R(J)-Z)))
  13 R(J+1)=R(J)+H
     GO TO (100,101),LAMBDA
 100 BO=0.
     BO1=0.
     P=H12*F(1)
     P1=H12*F1(1)
     IF(L) 20,40,20
  20 BO=-Y(1)*P
     BO1=-Y1(1)*P1
  40 B1=Y(1)*(1.-P)
     B11=Y1(1)*(1.-P1)
     GO TO 103
 101 Y(1)=Y(1001)
     YY(1)=Y(1)/PAX
     Y1(1)=Y1(1001)
```

```
      YY1(1)=Y1(1)/PAX1
  103 DO 15 K=2,1001
      B2=12.*Y(K-1)-10.*B1-B0
      B21=12.*Y1(K-1)-10.*B11-B01
      P=H12*F(K)
      P1=H12*F1(K)
      Y(K)=B2/(1.-P)
      YY(K)=Y(K)/PAX
      Y1(K)=B21/(1.-P1)
      YY1(K)=Y1(K)/PAX1
      B0=B1
      B01=B11
      B1=B2
   15 B11=B21
      GO TO (402,301),IETA
  402 LL=0
      IF(R(1).LT.13.) GO TO 300
      CALL AMAX(SAX,Y,KK)
      CALL AMAX(SAX1,Y1,KK1)
      IF(KK.NE.1.AND.KK.NE.1001.AND.KK1.NE.1.AND.KK1.NE.1001) GO TO 403
      IF(KK1.NE.1.AND.KK1.NE.1001) GO TO 404
      IF(KK.EQ.1.OR.KK.EQ.1001) GO TO 300
  405 KKK=KKK+1
      TAX(KKK)=SAX
      IF(KKK.EQ.1) GO TO 300
      KKKK=KKK-1
      ATAX=DABS((TAX(KKK)-TAX(KKKK))/TAX(KKK))
      IF(ATAX.LE.PREC.AND.R(1).GT.13.) GO TO 310
      IF (R(1001).GT.17.) GO TO 311
      IF(LL.EQ.1) GO TO 404
      GO TO 300
  311 PREC=1.D-02
      IF(LL.EQ.1) GO TO 404
      GO TO 300
  310 PRINT 320,PREC,TAX(KKK),TAX(KKKK),R(1)
  320 FORMAT(5X,'PREC=',E12.5,10X,E13.6,10X,E13.6,10X,F10.5)
      PAX=TAX(KKK)*DSQRT(E*B)*1.D-08
      IF(LL.EQ.1) GO TO 404
      GO TO 300
  404 KKK1=KKK1+1
      LL=0
      TAX1(KKK1)=SAX1
      IF(KKK1.EQ.1) GO TO 300
      KKKK1=KKK1-1
      ATAX1=DABS((TAX1(KKK1)-TAX1(KKKK1))/TAX1(KKK1))
      IF(ATAX1.LE.PREC1.AND.R(1).GT.13.) GO TO 312
      IF(R(1001).GT.17.) GO TO 313
      GO TO 300
```

```
313 PREC1=1.D-02
    GO TO 300
312 PRINT 314,PREC1,TAX1(KKK1),TAX1(KKKK1),R(1)
314 FORMAT(5X,'PREC1=',E12.5,10X,E13.6,10X,E13.6,10X,F10.5)
    PAX1=TAX1(KKK1)*DSQRT(B*E1)*1.D-08
    GO TO 300
403 LL=1
    GO TO 405
301 DO 25 J=1,1001
    EM(J)=YY(J)*1.D+75*V1(J)*YY1(J)
    IF(J.EQ.1) GO TO 26
    GO TO 29
 26 GO TO (27,28),LAMBDA
 27 S(1)=EM(1)*H/2.
    GO TO 25
 28 S(1)=S(1001)
    GO TO 25
 29 S(J)=S(J-1)+((EM(J)+EM(J-1))/2.)*H
 25 CONTINUE
    LAMBDA=2
    GO TO 352
300 LAMBDA=2
    IF(PAX.NE.1..AND.PAX1.NE.1.) GO TO 351
    GO TO 352
351 PRINT 353,PAX,PAX1
353 FORMAT(5X,'PAX=',E13.6,20X,'PAX1=',E13.6)
    IETA=2
    GO TO 460
352 R(1)=R(1001)
    IF(R(1001).LE.FIN) GO TO 45
    IF(IETA.EQ.1) GO TO 997
    GO TO 999
997 PAX1=TAX1(KKK1)*DSQRT(B*E1)*1.D-08
    PAX=TAX(KKK)*DSQRT(B*E)*1.D-08
    IETA=2
    PRINT 996,PAX1,PAX
996 FORMAT(5X,'ATTENTION A LA CONVERGENCE',10X,'PAX1=',E13.6,10X,'PAX=
   1',E13.6)
    GO TO 460
999 IF(L.EQ.0) GO TO 890
    GO TO 891
890 SIGMA0=12.566*(DSQRT(E/E1))*B*1.D-48*B*S(1001)*1.D-75*S(1001)*1.D-
   175*(E1/E)/3.
    SIG=SIG+SIGMA0
    PRINT 36,SIGMA0
 36 FORMAT(56X,'SIGMA0=',E13.6,1X,'CM2',////)
    GO TO 892
```

```
 891 SIGMAL=12.566*(DSQRT(E/E1))*B*1.D-48*B*S(1001)*1.D-75*S(1001)*1.D-
    175*(L+L+1)*(E1/E)/3.
     SIG=SIG+SIGMAL
     PRINT 37,L,SIGMAL
  37 FORMAT(/,40X,'L=',I2,11X,'SIGMAL=',E13.6)
     PRINT 38,SIG
  38 FORMAT(58X,'SIG=',E13.6,/)
 892 L=L+1
     IF(L.GT.M) GO TO 1008
     PRINT 39,L
  39 FORMAT(/////,5X,'L=',I2,//)
     GO TO 11
1008 IGAMA=IGAMA+1
     GO TO 1000
1111 STOP
     END




     SUBROUTINE AMAX(SAX,Y,KK)
     IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
     DIMENSION Y(1)
     SAX=0.
     DO 201 J=1,1001
     IF(DABS(Y(J)).LE.SAX) GO TO 201
     SAX=DABS(Y(J))
     KK=J
  201 CONTINUE
     RETURN
     END
```